



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6219

**Untersuchung von
Vorläuferreaktionen bei der
De-Novo-Synthese von
Polychlorierten Dibenzodioxinen
und Dibenzofuranen auf
Modellflugaschen und
Flugaschen von
Müllverbrennungsanlagen**

K. Hell

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

März 1999



FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6219

**Untersuchung von Vorläuferreaktionen bei der
De-Novo-Synthese von Polychlorierten Dibenzodioxinen
und Dibenzofuranen auf Modellflugaschen
und Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen**

Katharina Hell

**Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren**

Von der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1999

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Untersuchungen von Vorläuferreaktionen bei der De-Novo-Synthese von Polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen auf Modellflugaschen und Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen

Ziel dieser Arbeit war, die Rolle der Vorläuferverbindungen polychlorierte Phenole (PCPh) und Benzole (PCBz) bei der *De-Novo-Synthese* polychlorierter Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) auf Flugaschen aufzuklären. PCDD/F können entweder direkt aus Kohlenstoff (*de-novo*) oder schrittweise durch Kondensation von zwei Phenylingen aufgebaut werden. Durch die Verwendung von Modellflugasche, die ^{12}C - und ^{13}C -markierten Kohlenstoff in definierten Anteilen enthält, entstehen unterschiedlich kohlenstoffisotopenmarkierte PCPh, PCBz sowie PCDD/F. Aus den Anteilen der $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F (ein aromatischer Ring der PCDD/F ist vollständig aus ^{12}C aufgebaut, während der andere aus ^{13}C -Atomen besteht) an der Gesamtkonzentration der PCDD/F sind Aussagen über die Gewichtung beider Reaktionswege sowie Rückschlüsse über den Aufbau dieser Dreiringstrukturen möglich.

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß für den PCDD- und PCDF-Aufbau aus Kohlenstoffpartikeln von Flugaschen unterschiedliche Reaktionsmechanismen wirksam sind. Ungefähr ein Drittel der PCDD werden durch Kondensation der *de-novo* gebildeten PCPh aufgebaut und zwei Drittel direkt *de-novo* aus dem Kohlenstoff freigesetzt. Dagegen spielt für die PCDF-Bildung aus Kohlenstoff die Kondensation aromatischer C_6 -Vorläuferverbindungen als Intermediate eine untergeordnete Bedeutung. Die PCDF werden als komplettes Dibenzofuran-Gerüst aus der Kohlenstoffmatrix herausgelöst. Mit steigender Temperatur erhöht sich für die PCDD der Anteil der *De-Novo-Synthese*, während für die PCDF der Anteil der Kondensationsreaktion an den möglichen Bildungsreaktionen zunimmt. Bei konstanter Reaktionstemperatur wird das Verhältnis beider Reaktionswege kaum von der Reaktionszeit beeinflusst.

Daß die verwendeten Kohlenstoffisotope eine ähnliche Reaktivität wie der Restkohlenstoff von Flugaschen aufweisen, konnte bewiesen werden, indem sie mit Flugaschen umgesetzt wurden, die noch Restkohlenstoff enthielten. Sie erweisen sich somit als ein geeignetes Modell für die untersuchte Problemstellung.

Das hohe PCDD-Bildungspotential von Chlorphenolen wurde in thermischen Experimenten mit Modellmischungen und Flugaschen demonstriert, die jeweils mit Trichlorphenol dotiert wurden. Dagegen ist die PCDF-Bildung aus Chlorphenolen vernachlässigbar klein.

Bei kontinuierlicher Dosierung des Trichlorphenols in den Gasstrom erhält man einen deutlich höheren Umsatz der Vorläuferbindung zu PCDD/F, verglichen mit einmaliger Dotierung der Reaktionsmatrix mit der gesamten Menge an Trichlorphenol vor Versuchsbeginn.

In thermischen Experimenten mit Modellflugasche konnte gezeigt werden, daß trotz dreifacher Chlorierung der oxidative Abbau des verwendeten Trichlorphenols zu CO und CO_2 die Hauptreaktion darstellt.

Abstract

Investigation of Precursor Reactions in the De-Novo-Synthesis of Polychlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans on Model Fly Ashes and Fly Ashes of Municipal Solid Waste Incinerators

The goal of this dissertation was to investigate the role of polychlorinated phenols (PCPh) and benzenes (PCBz) in the de-novo-synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) on fly ashes. PCDD/F can be formed either directly from carbon on the fly ash (*de-novo*) or step-by-step via condensation of two phenyl rings. Using model fly ash containing ^{12}C - and ^{13}C -labeled carbon in defined proportions, different carbon labeled PCPh, PCBz and PCDD/F are formed. By examining the fraction of $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F (one aromatic ring is completely constructed of ^{12}C while the other is composed of ^{13}C -atoms) in the total concentration of PCDD/F, predictions on the weighting of both reaction pathways and conclusions on the formation of these three ring structures are possible.

From the experimental results, it can be concluded that both reaction mechanisms are operative in the formation of PCDD/F from carbon particles of fly ashes. Approximately one third of the total PCDD are formed via condensation of *de-novo* formed PCPh while the remainder is released directly *de-novo* from the carbon. However, the condensation of aromatic C_6 -precursors as intermediates is not important in the formation mechanism of PCDF. They are released as complete dibenzofuran entities from the carbon matrix. With increasing temperature, the fraction of PCDD formed *de-novo* from the carbon increases while the condensation of *de-novo* formed aromatic C_6 -intermediates becomes more important in PCDF formation. At a constant reaction temperature, the ratio of both reaction pathways is hardly influenced by the reaction time.

In reactions with fly ashes containing native carbon doped with ^{13}C -labeled carbon, the carbon isotope shows a similar reactivity as the residual carbon. Thus, these carbon isotopes are a suitable model for this investigation.

The high potential of chlorophenols to form PCDD was demonstrated in thermal experiments with model mixtures and fly ashes doped with trichlorophenol. In these experiments, the formation of PCDF was negligible. When the trichlorophenol is continuously added into the gas phase, as opposed to premixing with the reaction matrix, a distinctly higher conversion of the precursor to PCDD is obtained. In thermal experiments with model fly ash the oxidative breakdown of the used trichlorophenol to CO and CO_2 represents the main reaction, despite the presence of three chlorine atoms in the aromatic ring.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	KENNTNISSTAND	3
2.1	De-Novo-Synthese	5
2.1.1	Katalysierte Oxidation des makromolekularen Kohlenstoffs	6
2.1.2	Katalysierte Chlorierung des makromolekularen Kohlenstoffs	9
2.2	Bildung von PCDD/F aus Vorläuferverbindungen	11
2.2.1	Bildung von PCDD aus Vorläuferverbindungen	12
2.2.2	Bildung von PCDF aus Vorläuferverbindungen	13
3	EXPERIMENTELLER TEIL	15
3.1	Herstellung der Modellflugaschen	15
3.2	Charakterisierung des ¹²C- und ¹³C-Kohlenstoffs	16
3.3	Charakterisierung der Flugaschen	17
3.4	Versuchsaufbau und -durchführung	18
4	ANALYTIK	23
4.1	Probenaufarbeitung	23
4.1.1	Interne Standards	23
4.1.1.1	Interne Standards für Proben ohne ¹³ C-Dotierung	23
4.1.1.2	Interne Standards für Proben mit ¹³ C-Dotierung	24
4.1.2	Wiederfindungsstandards	25
4.1.2.1	Wiederfindungsstandards für Proben ohne ¹³ C-Dotierung	25
4.1.2.2	Wiederfindungsstandards für Proben mit ¹³ C-Dotierung	26
4.1.3	Abtrennung und Reinigung der PCPh	26
4.1.4	Reinigung und Fraktionierung der PCBz und PCDD/F	27
4.2	Gaschromatographische Messung und massenspektrometrische Detektion	28
4.2.1	Identifizierung und Quantifizierung der PCPh, PCBz und PCDD/F	28
4.2.2	GC/MS - Geräte	31
4.3	Online-Messung von CO und CO₂	32
4.4	Messung der Konzentration an 2,4,6-Cl₃Ph in der Gasphase	34
4.5	Fehlerrechnung	35

5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	37
5.1	Bildung von polychlorierten organischen Verbindungen aus ^{12}C- und ^{13}C-markiertem Kohlenstoff auf Modellflugasche	37
5.1.1	Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugasche dotiert mit ^{12}C - bzw. ^{13}C -markiertem Kohlenstoff	38
5.1.2	Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugaschen dotiert mit unterschiedlichen $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopenverhältnissen	45
5.1.3	Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugasche dotiert mit konstantem $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopenverhältnis in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur	63
5.1.4	Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugasche dotiert mit konstantem $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopenverhältnis in Abhängigkeit von der Reaktionszeit	72
5.1.5	Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugaschen dotiert mit konstantem $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopenverhältnis in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration	79
5.1.6	Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugasche unter Zusatz von 2,4,6- Cl_3Ph und ^{13}C -markiertem Kohlenstoff	85
5.1.7	Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Flugaschen unter Zusatz von ^{13}C -markiertem Kohlenstoff	90
5.2	Umsetzung von 2,4,6-Trichlorphenol auf Flugasche und Modellflugasche zu PCDD/F	97
5.2.1	Bildung von PCDD/F auf EPA-Flugasche in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Trichlorphenol im Gasstrom	98
5.2.2	Bildung von PCDD/F auf EPA-Flugasche in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Gasphasenkonzentration an 2,4,6-Trichlorphenol	102
5.2.3	Bildung von PCDD/F auf Modellflugasche in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Trichlorphenol im Gasstrom	103
5.2.4	Bildung von PCDD/F auf EPA- und Modellflugasche in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Trichlorphenol auf der Matrix	105
5.3	Umsetzung von 2,4,6-Cl_3Ph auf Modellflugasche zu PCPh, PCBz, PCDD/F, CO und CO_2 in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit	107
5.3.1	Bildung weiterer Chlorphenolisomere aus 2,4,6- Cl_3Ph auf Modellflugasche	108
5.3.2	Bildung von PCBz aus 2,4,6- Cl_3Ph auf Modellflugasche	109
5.3.3	Bildung von PCDD/F aus 2,4,6- Cl_3Ph auf Modellflugasche	111
5.3.4	Abbau des 2,4,6- Cl_3Ph zu CO und CO_2 auf Modellflugasche	115
5.4	Umsetzung von Diphenylether auf Modellflugasche zu PCPh, PCBz und PCDD/F	117

6 ZUSAMMENFASSUNG	122
7 LITERATURVERZEICHNIS	125
8 ANHANG	132
8.1 Abkürzungsverzeichnis	132
8.2 Verwendete Chemikalien und Geräte	133
8.3 Ergebnistabellen	134

1 Einleitung und Problemstellung

Mit der Entdeckung der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) in Abgasen und Flugaschen kommunaler Müllverbrennungsanlagen (MVA) im Jahre 1977 durch Olie et.al.¹ und ihrer Quantifizierung durch Buser et.al.² rückten diese hochtoxischen Verbindungen in den Brennpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Seither beschäftigen sich mehrere Forschungsgruppen damit, Quellen und Bildungswege der PCDD/F sowie deren Eintragswege in die Umwelt näher zu untersuchen. Schnell wurde erkannt, daß chlorierte organische Verbindungen bei vielen Verbrennungsprozessen freigesetzt werden, wie zum Beispiel in Kraftwerken, Otto- und Dieselmotoren sowie in Hausfeuerungsanlagen^{3,4,5,6,7}. Ebenso entstehen sie als Nebenprodukte industrieller Prozesse bei der Herstellung und Verwendung chlorierter organischer Produkte, in Eisenerzinteranlagen und bei der Kupferrückgewinnung^{8,9}. PCDD/F entstehen auch ohne menschlichen Einfluß bei natürlichen Prozessen wie Waldbränden und bei der enzymatischen Kondensation von Chlorphenolen in Böden¹⁰. Heute überwiegt die Freisetzung aus anthropogenen Quellen bei weitem die PCDD/F-Mengen natürlichen Ursprungs¹¹. Durch Untersuchungen von Sedimenten und historischen Proben wurde gezeigt, daß die Zunahme der anthropogenen Bildung vor allem mit der in den 40er Jahren einsetzenden Chlorchemie zusammenhängt^{12,13}.

Die weltweite Emission von PCDD/F bei der Müllverbrennung und ihre hohe Persistenz führte zu einer ubiquitären Verteilung dieser Stoffe in der Biosphäre¹⁴. Aufgrund der hohen Toxizität der PCDD/F wurden Umweltschutzvorschriften zur Dioxin-Emissionsminimierung in Industrieanlagen festgelegt^{15,16}. Durch die Einführung von Gewebe- und Elektrofilter zur Staubabscheidung, Aktivkoks zur Adsorption und Katalysatoren zur Zerstörung chlorierter organischer Spurenstoffe ist zwar die Einhaltung dieser Vorschriften und Grenzwerte (0,1 ng Toxizitätsequivalente PCDD/F/m³ Abgas; 17. BImSch) möglich. Diese Schadstoffminderungsmaßnahmen am Ende des Rauchgaskanals, dem „End of Pipe“, verursachen jedoch sowohl hohe Kosten für die Unternehmen, als auch erneut Sondermüll in Form von ausgedienten Filtern bzw. verbrauchten Katalysatoren.

Unter Umweltaspekten ist die Vermeidung oder zumindest eine Unterdrückung der Bildung dieser Umweltgifte wünschenswert, wofür detaillierte Kenntnisse über den Bildungsmechanismus chlorierter Organoverbindungen in MVA erforderlich sind.

Nachdem ursprünglich von einer homogenen Gasphasenreaktion ausgegangen wurde, bei der Organochlorverbindungen in Hochtemperaturprozessen durch Polymerisation von Kohlenwasserstoffradikalen aufgebaut werden könnten, wird mittlerweile ein heterogener, durch Flugasche katalysierter Mechanismus aus Restkohlenstoff – die *De-Novo-Synthese* – oder aus Vorläuferverbindungen wie z.B. Chlorphenolen, Chlorbenzolen, Chlorbiphenylen etc. im Niedertemperaturbereich (250 – 400 °C) von MVA favorisiert. Die Vorläuferverbindungen selbst können Bestandteil des Brenngutes sein oder *de-novo* aus dem Restkohlenstoff gebildet werden.

Zielsetzung dieser Arbeit war, weitergehende Informationen über die *De-Novo-Synthese* von PCDD/F unter besonderer Berücksichtigung auftretender Phenylyringe als Intermediate

zu erhalten. Der Schwerpunkt der Untersuchungen wurde auf die Aufklärung des Aufbaus der Grundkörper beider Verbindungsklassen gelegt: Werden die PCDD- bzw. PCDF-Strukturen direkt aus der Kohlenstoffmatrix als komplettes zusammenhängendes C₁₂-Gerüst herausgelöst oder werden zunächst aromatische C₆-Zwischenverbindungen freigesetzt, die dann sukzessive zu PCDD/F kondensieren? Wenn einzelne Phenylringe als Intermediate im Reaktionsmechanismus involviert sind, soll geklärt werden, ob Chlorphenole oder Chlorbenzole bzw. eine Kombination beider am Aufbau der PCDD/F beteiligt sind. Mittels Experimenten mit Modellflugaschen, die neben ¹²C- auch ¹³C-markierten Kohlenstoff - als „Modellsubstanzen“ für den Restkohlenstoff - enthalten, sollten Vorläuferverbindungen und PCDD/F gebildet werden, die sich in der Kohlenstoffmarkierung unterscheiden. Aus den relativen Anteilen der markierten, nichtmarkierten und gemischtmarkierten PCDD/F kann auf Details der Bildungswege geschlossen werden. Spielen Chlorphenole oder Chlorbenzole am Aufbau der PCDD/F eine Rolle, so können aus dem Chlorierungsmuster dieser Verbindungen und der der PCDD/F Rückschlüsse auf die Bedeutung der einzelnen Vorläuferverbindungsklassen gezogen werden.

Weiterhin soll die Beteiligung aromatischer C₆-Intermediate in der *De-Novo-Synthese* durch die Bildung gemischtmarkierter PCDD/F bewiesen werden, in denen ein Ring auf eine Vorläuferverbindung und der andere auf ¹³C-markierten Kohlenstoff zurückgeführt werden kann.

Die Ergebnisse der mechanistischen Aspekte der *De-Novo-Synthese* von PCDD/F aus amorphem ¹²C- und ¹³C-markiertem Kohlenstoff sollen auf die PCDD/F-Bildung aus Restkohlenstoff von realen Flugaschen von MVA übertragen und damit die Allgemeingültigkeit dieser mechanistischen Schlußfolgerungen für das System Flugasche belegt werden.

Abschließend soll die Bedeutung von Chlorphenolen bei der PCDD/F-Bildung erforscht werden. Hierbei ist von Interesse, ob die Art der Dotierung der Flugasche mit einer Vorläuferverbindung einen Einfluß auf den Umsatz zu PCDD/F hat und in welchem Ausmaß Chlorphenole zu CO und CO₂ oxidiert werden.

2 Kenntnisstand

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und -furane (PCDF) sind zwei Klassen tricyclischer, aromatischer Verbindungen mit ähnlichen physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften. Je nach Chlorierungsgrad (mono- bis oktachloriert) und Stellung der Chloratome resultieren 8 Homologengruppen (Verbindungen gleichen Chlorierungsgrades) und eine große Anzahl an Stellungsisomeren. Die einzelnen Vertreter werden als Kongenere (von lateinisch con genus: mit gleichem Stamm) bezeichnet. Insgesamt gibt es 75 PCDD-Kongenere und 135 PCDF-Kongenere. Die relative Verteilung der Homologengruppen innerhalb einer Verbindungsklasse wird als Homologenprofil, und diejenige innerhalb einer Homologengruppe als Isomerenmuster bezeichnet.

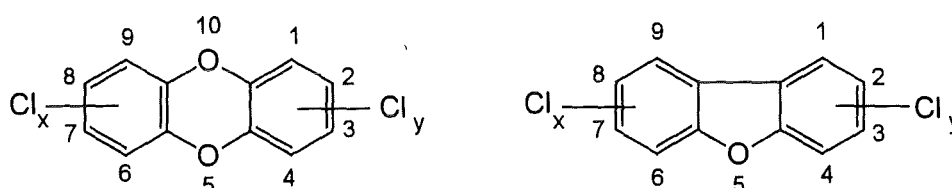


Abb. 2.1 Strukturformeln der PCDD und PCDF mit systematischer Nummerierung der Substituenten nach IUPAC; $x, y = 1-4$

Die relative Verteilung der möglichen Kongenere auf die verschiedenen Chlorierungsstufen der untersuchten Verbindungsklassen ist in folgender Tabelle aufgelistet:

Tab. 2.1 Verteilung der möglichen Kongenere der PCDD, PCDF, PCPh und PCBz auf die einzelnen Homologengruppen

Anzahl Chloratome	PCDD-Isomere	PCDF-Isomere	PCPh-Isomere	PCBz-Isomere
1	2	4	3	1
2	10	16	6	3
3	14	28	6	3
4	22	38	3	3
5	14	28	1	1
6	10	16	--	1
7	2	4	--	--
8	1	1	--	--
Summe der Kongenere	75	135	19	12

In den Jahren 1960 - 1980 wurden PCDD/F bei mehreren Unfällen - der Bekannteste ist der Seveso Unfall 1976 in Italien - in größeren Mengen in die Umwelt freigesetzt. Hierbei handelte es sich nicht nur um die Freisetzung des toxischsten Vertreters der PCDD, dem 2,3,7,8-Cl₄DD, sondern auch um die giftigste Substanz, die jemals im Zusammenhang mit chemischen Produktionsprozessen als Nebenprodukt in die Umwelt gelangte¹⁷⁻¹⁹.

Im Gegensatz zu anderen polychlorierten Organoverbindungen, wie z.B. polychlorierten Biphenylen und Naphthalinen wurden PCDD/F nie kommerziell hergestellt. Die Kontamination der Umwelt mit PCDD/F ist hauptsächlich auf technische Nebenprodukte in Chlorphenolen (Holzschutzmittel), Agent Orange (Entlaubungsmittel) und polychlorierten Biphenylen (Transformatorflüssigkeiten) zurückzuführen¹⁸.

PCDD/F sind heute in den verschiedensten Matrices (Fische, Fleisch, Milch, Muttermilch, Kleider, Klärschlamm, Flugaschen und in Abgasen von MVA) nachweisbar^{19,20}, wobei die Konzentrationen aufgrund eingeführter gesetzlicher Richtlinien und technischer Erneuerungen seit Anfang der 90er Jahre rückläufig sind. Aufgrund ihrer hohen Persistenz und Lipophilie akkumulieren PCDD/F im Fettgewebe höherer Organismen. Dies hat zur Folge, daß die Aufnahme durch Lebewesen zu 95 % über die Nahrung erfolgt, obwohl primär PCDD/F über die Abgase in die Umwelt freigesetzt werden^{21,22}.

Die Toxizität hängt von der Anzahl und der Position der Chlorsubstituenten ab. Isomere, die in allen lateralen Positionen chloriert sind, weisen die höchste Toxizität auf. 2,3,7,8-Cl₄DD ist der wahrscheinlich giftigste Vertreter der polychlorierten Arylkohlenwasserstoffe und zählt gemessen an der Vielzahl der Veröffentlichungen zu den meistuntersuchten anthropogenen chemischen Substanzen²³⁻²⁶. Vom toxikologischen Standpunkt aus sind daher die Verbindungen mit vier und mehr Chlorsubstituenten von Interesse.

Nähere Informationen zu Vorkommen, Umweltverhalten, Analytik und Toxikologie der PCDD/F finden sich in den Bibliographien von Ballschmiter und Oehme^{27,28}.

Trotz intensiver Forschung auf dem Gebiet der PCDD/F-Bildung in Müllverbrennungsanlagen sind Fragen des detaillierten Bildungsmechanismus weiterhin offen. In den ersten Jahren nach der Entdeckung der PCDD/F in MVA lag der Schwerpunkt der Dioxinforschung in der Untersuchung von Gasphasenreaktionen²⁹, später rückten zunehmend Gas-Feststoffreaktionen in den Vordergrund. Wegbereiter der neuen Vorstellungen war ein von Shaub und Tsang entwickeltes kinetisches Modell aus dem hervorging, daß homogene Gasphasenreaktionen nur unwesentlich zu den PCDD/F-Emissionen beitragen³⁰. Stattdessen wurde ein heterogener flugaschenkatalysierter Mechanismus und für die PCDD/F-Bildung aus Chlorphenolen eine Reaktion 2. Ordnung vorgeschlagen³¹. Einen weiteren Hinweis lieferten Nottrodt et.al. Durch spezielle Messungen an einer MVA konnten sie zeigen, daß die PCDD/F-Konzentrationen im Feuerraum (800 °C) kaum nachweisbar sind, während im Rohgas hinter dem Dampferzeuger deutlich höhere Konzentrationen gefunden werden³².

Folgende heterogenen Reaktionsmöglichkeiten für die PCDD/F-Bildung auf Flugasche werden heute diskutiert: die direkte PCDD/F-Bildung aus Kohlepartikeln der Flugasche (*De-Novo-Synthese*) und die PCDD/F-Bildung aus Vorläuferverbindungen.

2.1 *De-Novo-Synthese*

Stieglitz und Vogg führten als erste thermische Experimente mit precursorfreien Flugaschen aus MVA im Temperaturbereich von 250 – 400 °C in synthetischer Luft durch. Durch diese Laborversuche wurde das hohe PCDD/F-Bildungspotential von Flugaschen bewiesen und eine PCDD/F-Bildung im Niedertemperaturbereich nahegelegt, der sich an den Brennraum von MVA anschließt, z.B. in den Elektrofilteranlagen und Abhitzekeßeln³³.

Da alle Kongenere gebildet wurden, das Chlorierungsmuster dem Verteilungsmuster in realen Flugaschen entsprach, außer Restkohlenstoff (Rückstand der unvollständigen Verbrennung in MVA) und anorganischen Chloriden keine anderen Edukte vorhanden waren, wurde diese Reaktion als *De-Novo-Synthese* bezeichnet. Darunter versteht man die flugaschenkatalysierte Neubildung halogener organischer Verbindungen aus Kohlenstoffpartikeln und anorganischen Halogeniden in Gegenwart von Sauerstoff.

Weitergehende Experimente mit Flugaschen verschiedener MVA und mit Modellflugaschen (SiO₂, MgO, KCl, Aktivkohle und CuCl₂) lieferten Beweise für die *De-Novo-Synthese*. Wesentliche Einflußgrößen auf die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugaschen sind eine oxidative Atmosphäre sowie der Temperatur- und Zeitbereich^{34,35}. Des weiteren spielt die Art und Konzentration der Kohlen (Aktivkohle, Ruß, Graphit), die des Katalysators (Metallsalze wie CuCl₂, FeCl₃), des anorganischen Chlorids (KCl, NaCl, CuCl₂, FeCl₃) und der Wassergehalt der Gasphase eine bedeutende Rolle^{36,37}.

Den ersten Beweis für die *De-Novo-Synthese* potentieller Vorläuferverbindungen wie PCPh, PCBz, PCB und PCN für die PCDD/F-Bildung lieferten ebenfalls Stieglitz et.al.³⁸ Daraus ergibt sich die Frage, ob die Bildung von Vorläuferverbindungen und die von PCDD/F in parallelen Reaktionen stattfindet oder ob die Precursor als Intermediate für die PCDD/F fungieren. In thermischen Experimenten mit ¹³C-dotierter Modellflugasche in einer Gasphase, die mit einem breiten Spektrum an Vorläuferverbindungen angereichert wurde, zeigte Jiménez Leal, daß abhängig von Funktionalisierung und Struktur (ein aromatischer Ring oder zwei miteinander verknüpfte aromatische Ringe) Vorläuferverbindungen unterschiedlich stark am Aufbau der PCDD/F beteiligt sind³⁹. Diese Fragestellung wird in der vorliegenden Arbeit diskutiert, wobei der Schwerpunkt auf der Rolle von Vorläuferverbindungen liegt, die in-situ aus Kohlenstoffpartikeln gebildet werden.

Erste Versuche zur *De-Novo-Synthese* von PCDD/F auf ¹³C-Kohlenstoff dotierten Flugaschen führten Albrecht et.al.⁴⁰ und Milligan et.al.⁴¹ durch. Allerdings erwähnt keiner der beiden Autoren die Bildung gemischtmarkierter PCDD/F.

Albrecht et.al. führten die Experimente mit Flugaschen durch, deren nativer Kohlenstoff durch zwölfstündiges Erhitzen auf 500 °C entfernt wurde. Die thermische Behandlung dieser Flugasche, dotiert mit 1 % ¹³C-angereichertem Kohlenstoff (99 % ¹³C, 1 % ¹²C), lieferte geringe Ausbeuten an ¹³C₁₂-PCDD/F (280 ng/g). Da zusätzlich die Werte an ¹²C₁₂-PCDD/F (160 ng/g) sehr hoch waren und nicht auf die Verunreinigung des ¹³C-Kohlenstoffes mit ¹²C-Kohlenstoff zurückgeführt werden konnten, kamen Albrecht et.al. zu dem Schluß, daß die PCDD/F aus adsorbierten organischen Verunreinigungen gebildet wurden. Sie vermuteten, daß im Gegensatz zu ¹³C-markierten Verbindungen deren Gehalt durch Vorextraktion bis zu einem gewissen Maß reduziert werden kann, ein Restgehalt an

^{12}C -markierten organischen Verbindungen (Aufnahme von Lösungsmittelresten aus der Laborluft) dagegen nicht vermeidbar ist. Diese Vermutung bestätigten sie durch thermische Experimente mit einer Reaktionsmischung (gebrannte Flugasche + ^{13}C -Kohlenstoff), die vor der thermischen Behandlung mehrmals mit Toluol extrahiert wurde. Während nun die Konzentrationen der $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD/F in der gleichen Größenordnung lagen wie in den ersten Versuchen, nahmen die $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F Konzentrationen um den Faktor 10 ab.

Milligan et.al. konnten erst dann eine geringe PCDD/F-Bildung aus ^{13}C -Kohlenstoff auf Flugaschen (natürlicher Kohlenstoff wurde nicht entfernt) feststellen, nachdem der Kohlenstoff unter Sauerstoff aktiviert wurde. Die Reaktion unter Sauerstoff bewirkt eine oxidative Umwandlung der amorphen Kohlenstoffstruktur in eine hochporöse Matrix mit lokalisierten kristallinen Strukturen.

Der Grund für die geringen Ausbeuten an $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F könnte daher im ^{13}C -Kohlenstoff selbst gelegen haben. Beide Autoren verwendeten ^{13}C -Kohlenstoff der Firma Aldrich. Allerdings erhielten Milligan et.al. auch mit einer sehr reaktiven Flugasche, die mit 3,6 % ^{13}C -Kohlenstoff der Firma Cambridge Isotope Laboratories (CIL) dotiert war, keine größeren Ausbeuten an ^{13}C -markierten PCDD/F.

Wie später gezeigt wird, handelt es sich bei der *De-Novo-Synthese* um eine Nebenreaktion des oxidativen Abbaus von Kohlenstoff. Daher lag die Vermutung nahe, daß die PCDD/F eventuell auch aus Kohlendioxid, dem Endprodukt des Kohlenstoffabbaus, gebildet werden könnten. Milligan et.al. konnten keinen Einbau dieser Bausteine in das PCDD/F-Gerüst feststellen. Basierend auf der Tatsache, daß sie in den Experimenten mit ^{13}C -dotierter Flugasche keine gemischtmarkierten PCDD/F-Strukturen fanden, schlossen sie, daß diese Verbindungsklassen direkte Abbauprodukte des makromolekularen Kohlenstoffs sind⁴¹.

Stieglitz et.al. gelang es, mit ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff (Firma CIL) dotierter Flugasche die Bildung von $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F nachzuweisen und zu zeigen, daß die PCDD/F-Bildung auf Flugasche auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen abläuft: Ein Teil der PCDD (20 %) entsteht durch Kondensation von Phenylringen, während der andere Teil sowie die Hauptmenge der PCDF als komplette Drei-Ringfragmente aus der Kohlenstoffmatrix herausgelöst werden⁴². Die zugrunde liegenden Mechanismen näher zu beleuchten war Zielsetzung dieser Arbeit.

Von besonderem Interesse ist der Einfluß der Temperatur und der Zeit auf die beiden Reaktionsrouten, sowie die Aufklärung der bevorzugten Bildung bestimmter PCDD/F-Isomere.

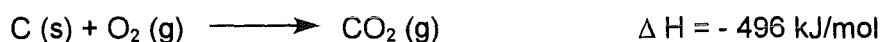
2.1.1 Katalysierte Oxidation des makromolekularen Kohlenstoffs

Die Oberfläche der verwendeten Kohlenstoffpräparate liegt zwischen typischen Werten für Ruß und Aktivkohlen. Während Ruß sich durch kleine Oberflächen und amorphe Struktur auszeichnet, sind Aktivkohlen teilweise kristallin und besitzen sehr große Oberflächen⁴³. Im Kohlenstoffgerüst von Aktivkohlen sind durchschnittlich 5 % Sauerstoff und 1 % Wasserstoff chemisch gebunden⁴⁴. Eichberger erhielt für Kohlenstoffpartikel von Flugaschen mittels XPS-Messungen einen Kohlenstoffgehalt von 70 - 93 % und einen Sauerstoffanteil zwischen 6 und 18 %; daneben liegen noch geringe Mengen an Chloriden sowie Spuren anorganischer Bestandteile vor⁴⁵. NMR-Messungen von Akhter et.al. ergaben

gleiche Anteile aromatischer und aliphatischer Kohlenstoffeinheiten⁴⁶. Damit ist die Bildung aromatischer Strukturen, der Ursprung des Wasserstoffs sowie die Hauptmenge des Sauerstoffs in Organochlorverbindungen, die aus Aktivkohle gebildet werden, erklärbar. In Laborexperimenten wurde erkannt, daß Graphit kein Bildungspotential für PCDD/F aufweist³⁶. Dies wurde als Hinweis dafür gewertet, daß erst der erhöhte Abstand zwischen den vorhandenen Kohlenstoffebenen in der Aktivkohle einen oxidativen Angriff unter Abbau der Struktur ermöglicht.

Die Erkenntnis, daß Organochlorverbindungen aus Kohlenstoffpartikeln gebildet werden, induzierte ein genaueres Studium des oxidativen Abbaus von festem Kohlenstoff zu gasförmigen Oxidationsprodukten wie CO und CO₂.

Bei der Oxidation von reiner Aktivkohle handelt es sich um eine exotherme Reaktion:



Trotz der hohen freiwerdenden Reaktionsenthalpie läuft die Reaktion ohne Gegenwart von Katalysatoren unter *de-novo*-Bedingungen (Temperaturbereich: 300 – 350 °C) sehr langsam ab.

Durch Messungen der Wärmetönung der Oxidation von Aktivkohle in Modellflugaschen bzw. von Restkohlenstoff in Flugaschen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie wurde festgestellt, daß einige Übergangsmetallchloride aktive Katalysatoren bei der Kohlenstoffverbrennung sind. Unter verschiedenen getesteten Metallchloriden erweist sich CuCl₂ am wirksamsten. Es setzt die Oxidationstemperatur von 544 auf 350 °C herab. Bei der thermischen Behandlung von Flugaschen wurde ebenfalls bei 350 °C ein Konzentrationsmaximum für PCDD/F erhalten. Aus dieser Beziehung wurde der Schluß gezogen, daß der Abbau von Kohlenstoff und die Bildung von Organochlorverbindungen ursächlich zusammenhängen^{47,48}. Daß die Bildung von Organochlorverbindungen eine Nebenreaktion darstellt, wird auch deutlich, wenn man den 85 %igen Umsatz von Restkohlenstoff auf Flugasche (bei 450 °C, 2 Stunden) zu CO₂ mit den Spuren (0,01 %) an gebildeten polychlorierten Organoverbindungen vergleicht⁴⁹.

Milligan et.al. beobachteten interessante Beziehungen zwischen der *De-Novo-Synthese* und dem Kohlenstoffabbau zu CO₂. Flugaschen die eine hohe Aktivität in der *De-Novo-Synthese* zeigten, zeichneten sich auch durch hohe Vergasungsraten aus. Für Aktivkohle sind die Vergasungsraten um den Faktor 10 kleiner als für den Restkohlenstoff der Flugaschen. Von zentraler Bedeutung ist, daß eine Mischung aus Flugasche und Aktivkohle zu einem Anstieg der Vergasungsrate der Aktivkohle um eine Zehnerpotenz führt, und damit vergleichbar mit derjenigen von Restkohlenstoff ist. Diese Feststellung führte zu dem Schluß, daß Restkohlenstoff und Aktivkohle eine ähnliche Morphologie besitzen müssen. Von weit größerer Bedeutung war der Befund, daß Flugaschen den Abbau von Kohlenstoff katalytisch beschleunigen^{50,51}.

Folgendes Schema illustriert die auf Flugasche ablaufenden Prozesse⁵²:

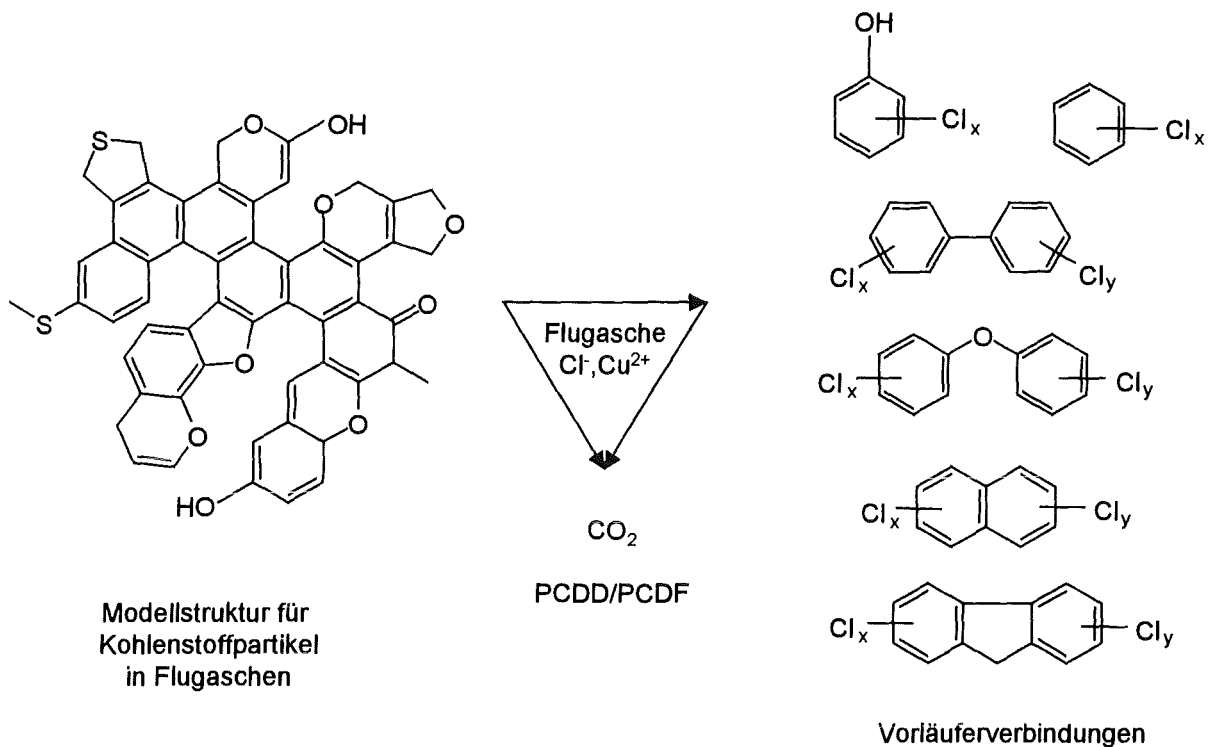


Abb. 2.1-1 Zusammenhänge zwischen den bei der thermischen Behandlung von Kohlenstoffpartikeln ablaufenden Reaktionen im Niedertemperaturbereich von MVA

Auf dem derzeitigen Stand der Forschung ergibt sich folgendes Bild: Die metallkatalysierte Kohlenstoffoxidation kann prinzipiell nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen⁵³:

Aktivierung des Kohlenstoffs

a) Elektronentransfermechanismus

Durch die Übertragung von π -Elektronen aromatischer Teilstrukturen der Aktivkohle in freie d-Orbitale der Übergangsmetallionen wird die Elektronendichte der Kohlenstoffmatrix reduziert, wodurch die C-C-Bindungen an der Oberfläche geschwächt werden. An diesen aktivierten C-C-Bindungen setzt die Ausbildung von Sauerstoffoberflächenkomplexen und damit die Oxidation von Kohlenstoff ein.

b) Grenzflächenmechanismus

Bei diesem Mechanismus wird eine Ablösung einzelner C-Atome an der Kohlenstoff-Katalysator-Grenzfläche und die anschließende Diffusion dieser C-Atome mittels des Katalysators zur oxidierenden Atmosphäre an die Oberfläche postuliert.

Aktivierung des Sauerstoffs

a) Sauerstofftransfermechanismus

Hier findet eine Übertragung des Sauerstoffs durch den Metallkatalysator statt. Die Metallspezies bildet mit Sauerstoff Intermediate, die zur Oxidation benachbarter Kohlenstoffatome führen. Voraussetzung für eine katalytische Aktivität ist ein günstiges Redoxpotential

zwischen den einzelnen Oxidationsstufen des Metalls, so daß Sauerstoff in der Lage ist, die reduzierte Form wieder zu reoxidieren.

b) Spillover-Mechanismus

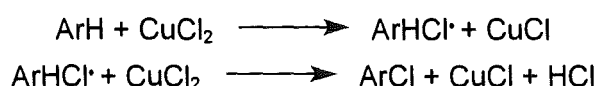
Metallspezies dissoziieren molekularen Sauerstoff in reaktive Sauerstoffatome (Radikale), die dann zu aktiven Kohlenstoffstellen (Gitterfehlstellen, Ecken und Kanten) diffundieren und dort reagieren.

Eine detaillierte Studie zum Zusammenhang zwischen Oberflächenstrukturen von Aktivkohlen und der Bildung chlorierter organischer Spurenstoffe liefert die Dissertation von Eichberger⁴⁵.

2.1.2 Katalysierte Chlorierung des makromolekularen Kohlenstoffs

Für die Chlorierung der Kohlenstoffpartikel werden drei verschiedene Mechanismen diskutiert. Beim Ligandentransfermechanismus⁵⁴⁻⁵⁶ wird der Kohlenstoff durch direkte Übertragung von anorganischen Halogeniden halogeniert, wobei Cu (II) zu Cu (I) reduziert wird. Zur Reoxidation des Cu (I) ist Sauerstoff erforderlich. Die Notwendigkeit einer Metallspezies kann durch Vergiftung/Komplexierung der Metalle bzw. Belegung der aktiven Stellen der Flugasche mit H₂S belegt werden^{34,57}. Amine wirken ebenfalls inhibierend⁵⁸⁻⁶⁰. Experimente mit Modellmischungen, dotiert mit polycyclischen Aromaten (PAK), ergaben eine bevorzugte Bildung von 1,2,3-Trichlorbenzol, was auf einen radikalischen Chlorierungsmechanismus hindeutet. Eine exzellente Zusammenfassung einer Vielzahl von Chlorierungsreaktionen von Aromaten unter Kupferkatalyse in polaren und unpolaren Lösungsmitteln gibt eine Publikation von Nonhebel⁶¹.

Schematisch stellt sich dieser Ligandentransfer wie folgt dar:



woraus folgende Bruttogleichung resultiert:



Im ersten Reaktionsschritt wird durch Übertragung eines Chlorradikals auf einen aromatischen Ring oder die makromolekulare Kohlenstoffstruktur Cu (II) zu Cu (I) reduziert. Im nächsten Schritt entsteht unter Abspaltung eines Wasserstoffradikals aus dem radikalischen Intermediat (ArHCl[•]) und eines Chlorradikals aus einem weiteren Äquivalent CuCl₂ Chlorwasserstoff. CuCl₂ hat somit eine zweifache Rolle: Chlorierungsmittel, als auch Katalysator für den Halogentransfer auf das Kohlenstoffgerüst und die Oxidation des Kohlenstoffs.

Ist kein Sauerstoff zur Reoxidation des CuCl vorhanden, so kann nur ein Anstieg der Chlor-Kohlenstoff-Bindungen gemessen werden. Erst eine anschließende Behandlung unter Sauerstoff führt zu einer Freisetzung von Organochlorverbindungen. Dies deutet auch auf

eine doppelte Rolle des Sauerstoffs hin: Regenerierung des Katalysators und Abbau der Kohlenstoffstruktur.

Hoffman und Eiceman et.al.⁶² postulierten für die Chlorierung einen elektrophilen Mechanismus. Chlorwasserstoff reagiert mit einem auf der Flugaschenoberfläche adsorbierten Metallion unter Ausbildung einer chlorierten Spezies. Diese intermediäre Form greift aromatische Strukturen elektrophil an. Unter Übertragung eines Chlorradikals auf den aromatischen Kern wird das Metallion reduziert. Dieser Mechanismus stützt sich auf die hohen Konzentrationen von Eisenverbindungen in Flugaschen und auf die Bildung von Eisen(II)-Verbindungen nach der Behandlung von Flugaschen mit HCl-Gas.

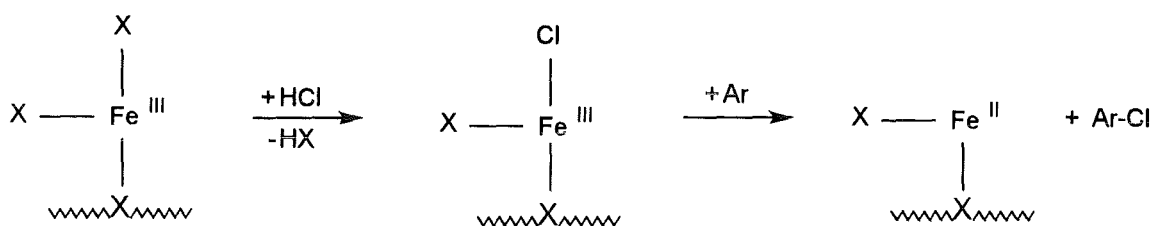
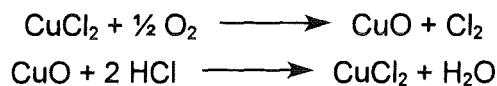


Abb. 2.1-2 Chlorierungsmodell nach Hoffman und Eiceman, ~~~~~X~~~~~ = Symbol für die Oberfläche

Das von Griffin⁵⁷ und Hagenmaier et.al.⁶³ präsentierte Modell geht von einer Chlorierung mit elementarem Chlor aus, das intermediär aus Chlorwasserstoff gemäß der *Deacon-Reaktion* gebildet wird.



Bruttoreaktionsgleichung der *Deacon-Reaktion*:



Gullett testete die katalytische Aktivität einer Reihe von Metallverbindungen (Cu, CuO, CuCl, Fe, Fe₂O₃, FeCl₂·4 H₂O)⁶⁴. Die Kupferverbindungen katalysieren die Bildung von Chlor gemäß der *Deacon-Reaktion*, die Eisenverbindungen dagegen sind inaktiv. Nur mit FeCl₂·4 H₂O wurde eine Produktion von Chlor beobachtet, die auf eine Zersetzung des Eisenchlorids zurückgeführt werden konnte. Die katalytische Aktivität erreicht bei 400 – 450 °C ihr Maximum, einem Temperaturbereich, bei dem zum Teil noch die *De-Novo-Synthese* stattfindet.

In weiteren Experimenten untersuchten Gullett et.al. mehrere Metallverbindungen und unterschiedliche Oxidationsstufen der Metalle auf ihre katalytische Aktivität bei der PCDD-Bildung aus Chlorphenolen⁶⁵. Unter verschiedenen getesteten Katalysatoren und Oxidationsstufen zeigten Cu(II)-Verbindungen die höchste katalytische Aktivität. Gullett et.al. kamen zu dem Schluß, daß die PCDD/F-Bildung einem Dreistufenmechanismus folgt: Bildung von Chlor aus Chlorwasserstoff, Chlorierung aromatischer Kerne und Kondensation dieser chlorierten Precursoren zu PCDD/F, wobei alle drei Schritte durch Cu(II)-Verbindungen katalysiert werden.

Born widerlegte die Annahme einer Chlorierung durch Chlor. Er beobachtete, daß die Oxychlorierung von Ethen bei Anwesenheit von HCl und CuCl_2 30 - 60fach höhere Konzentrationen an chlorierten Produkten liefert, als Chlor durch die *Deacon-Reaktion* produziert werden konnte⁶⁶.

Während im Ligandentransfermechanismus nach Stieglitz et.al. CuCl_2 als chlorierende Spezies wirkt, ist im elektrophilen Mechanismus nach Hoffman et.al. HCl, das intermediär an eine Eisen(III)spezies gebunden wird, das eigentliche Chlorierungsedukt. Nach Griffin, Hagenmaier et.al. und Gullett et.al. ist elementares Chlor das Chlorierungsagens, das aus HCl intermediär gebildet wird.

In einer erst kürzlich erschienenen Publikation wird auch für die Chlorierung von Ethin auf einer CuCl_2 -imprägnierten Oberfläche (Borsilikat) bei Temperaturen zwischen 150 – 500 °C ein Ligandentransfermechanismus vorgeschlagen⁶⁷.

Für weitere Informationen zum Einfluß der Konzentration an HCl und Chlor auf die Bildung von Organochlorverbindungen wird auf die Dissertation von Schleihauf⁶⁸ und Addink⁶⁹ verwiesen. Tiefergehende Zusammenfassungen zur *De-Novo-Synthese* bieten Publikationen von Addink⁷⁰, Karasek⁷¹, Tuppurainen⁷² und Olie⁷³.

2.2 Bildung von PCDD/F aus Vorläuferverbindungen

Das Vorkommen verschiedener einfacher chlorierter und nichtchlorierter Aromaten, wie Benzol, Toluol, Phenol, Biphenyl und Diphenylether auf Flugaschen⁷⁴ und in Emissionen⁷⁵⁻⁷⁸ von MVA und die PCDD/F-Bildung bei der Pyrolyse⁷⁹⁻⁸¹ dieser Verbindungen, gaben schon früh Anlaß dazu, diesen möglichen Reaktionspfad näher zu untersuchen.

Retrosynthetisch würde man PCDD durch Kondensation von Chlorphenolen und die PCDF durch Kondensation von Chlorbenzolen und Chlorphenolen darstellen. Die Untersuchung der PCDD/F-Bildung aus einfachen chlorierten Aromaten war auch für die Entwicklung geeigneter Synthesewege zur Herstellung von PCDD/F-Standards von Interesse⁸².

Vorläuferverbindungen können durch unvollständige Verbrennung in den Emissionen von MVA oder in Hochtemperaturprozessen über radikalische Zwischenstufen gebildet werden. Letztere Annahme stützt sich auf dem Auftreten von Organochlorverbindungen bei der Pyrolyse von Chlorkohlenwasserstoffen²⁹.

Für die Weiterreaktion zu den komplexeren PCDD/F-Strukturen kommen prinzipiell zwei Möglichkeiten in Frage: homogene Gasphasenreaktionen oder heterogene Gas-Feststoffreaktionen. Die Schlußfolgerungen aus Shaubs kinetischem Berechnungsmodell für die PCDD/F-Bildung lenkte die Forschungsaktivitäten zunehmend auf Modellexperimente mit Vorläuferverbindungen.

Die Palette der untersuchten Vorläuferverbindungsklassen ist groß: sie reicht von einfachen aliphatischen Verbindungen wie Ethan⁸³, Ethen⁸³, Ethin⁸⁴, Propen⁸⁵, Hexan⁸⁶ über Benzol⁸⁷⁻⁹⁰ und funktionalisierten Aromaten wie Toluol⁹¹⁻⁹³, Phenol bzw. Chlorphenolen^{88,90,94-99}, chlorierten und nichtchlorierten Diphenylethern^{100,101}, Biphenylen^{102,103,104} bis hin zu polycyclischen Aromaten¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Aufgrund der hohen Emissionen an Benzol, Toluol, Phenol und den chlorierten Analoga, gehören diese Verbindungen zu den am meisten untersuchten Vorläufersubstanzen für PCDD/F.

Diese Vielfalt an Vorläuferverbindungen, mit und ohne Doppelbindungen, mit und ohne funktionalisierte Gruppe, deutet darauf hin, daß jede Kombination von C, H, O und Cl chlorierte Organoverbindungen hervorbringen kann und läßt die Komplexität der Vorgänge bei der PCDD/F-Bildung aus solchen Verbindungen erahnen.

2.2.1 Bildung von PCDD aus Vorläuferverbindungen

Unter den Vorläuferverbindungen zu PCDD nehmen die Chlorphenole eine besondere Stellung ein. Durch geeignete Kombination verschiedener Trichlorphenole sind alle 22-Cl₄DD-Isomere synthetisierbar^{108,109}. Neben den direkten Kondensationsprodukten entstehen eine Reihe weiterer Isomere. Die Arbeitsgruppe um Kende¹¹⁰ war die erste, die für die Bildung letzterer PCDD-Isomere eine intramolekulare nucleophile Substitution vorschlug. In dieser sogenannten *Smiles-Umlagerung* entsteht aus dem Anion der ortho-Hydroxydiphenylether-Verbindung (1a) ein Dioxaspirocyclisches Anion (1) als Intermediat¹¹¹. Dieses steht sowohl mit 1a als auch mit der ortho-Hydroxydiphenylether-Verbindung (1b) im Gleichgewicht. Im gleichen Zeitraum postulierten auch Gray et.al.¹¹² diesen Mechanismus für die PCDD-Bildung aus Chlorphenolen, der hier am Beispiel der Kondensation von 2,4,6-Cl₃Ph dargestellt ist:

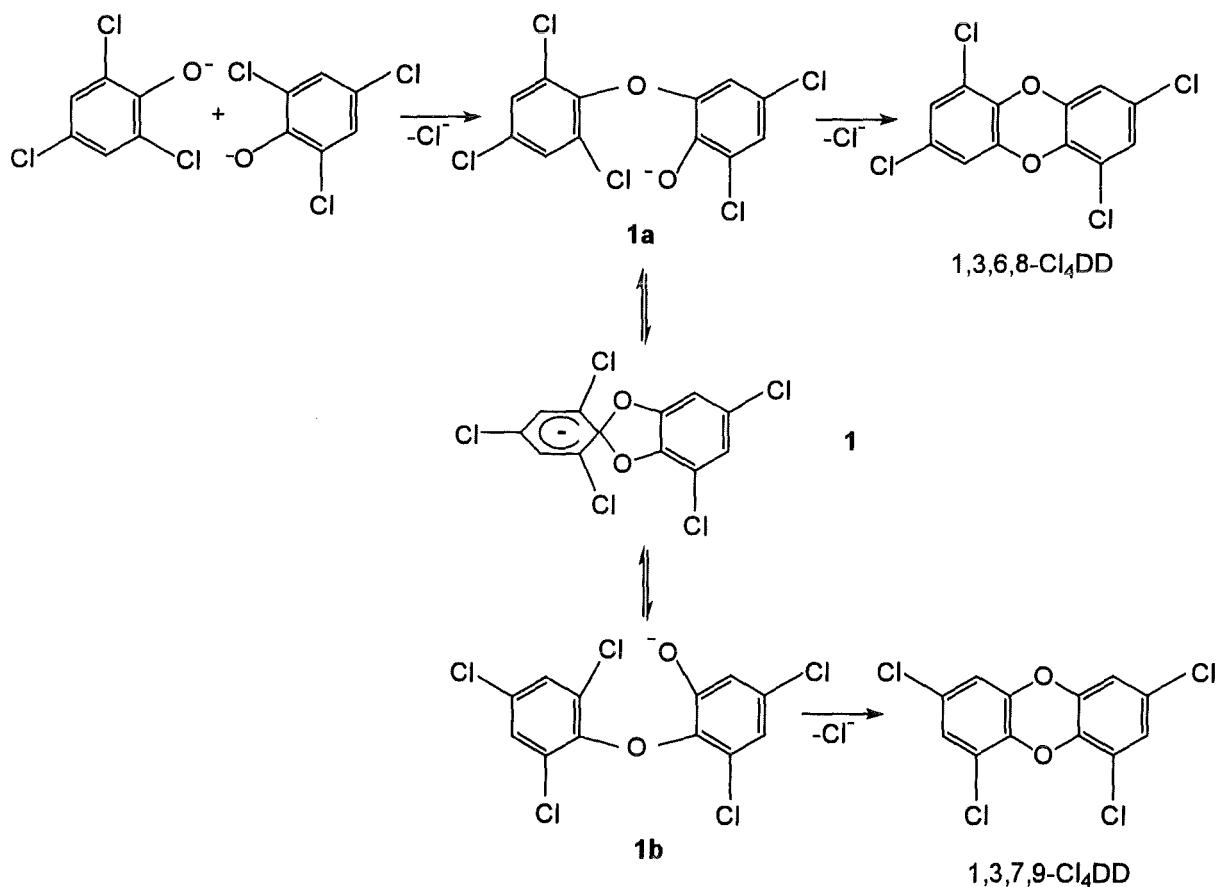


Abb. 2.2-1 Smiles-Umlagerung

Erste Experimente zur PCDD-Bildung auf Flugaschen aus Chlorphenolen als Vorläuferverbindungen führten Dickson et.al.⁹⁴ durch. Dadurch, daß sie ¹³C-markierte Chlorphenole verwendeten, konnten sie die Versuche mit unmodifizierter Flugasche durchführen. In Parallelversuchen, in denen das Chlorphenol durch ein leeres Reaktionsrohr oder über einen feuerfesten Ziegelstein geleitet wurde, wurden keine PCDD gebildet. Diese Versuche lieferten eindeutige Beweise für das hohe PCDD-Bildungspotential der Chlorphenole auf Flugasche. Die Notwendigkeit von Flugasche als Reaktionsoberfläche für die Kondensation von Chlorphenolen bestätigten die von Shaub und Tsang postulierten Gas-Feststoffreaktionen^{30,31}.

Altwickler et.al. verglichen die Reaktivität verschiedener Chlorphenole abhängig vom Chlorierungsgrad; 2,3,4,6-Tetrachlorphenol (Cl₄Ph) zeigte den höchsten Umsatz zu PCDD⁸⁸. In Versuchen mit verschiedenen Sorten an Flugaschen zeigten sie, daß der Gesamtumsatz der Chlorphenole mit der Ausbeute an PCDD zusammenhängt. Des weiteren konnte eine Beziehung zwischen der Oberflächenbedeckung an Chlorphenolen und der PCDD-Bildung hergestellt werden. Basierend auf der Konzentration an extrahierbaren Chlorphenolen aus der Flugasche (nach der thermischen Behandlung von Flugaschen mit 2,3,4,6-Cl₄Ph) erfolgt die Bedeckung der Flugaschenoberfläche mit Chlorphenolen gemäß der *Freundlichschen-Isothermen*. Die flugaschenkatalysierte Umsetzung der Chlorphenole zu PCDD konnte mit einer *Langmuir-Hinshelwood-Reaktion* erklärt werden. Daher stellten Altwickler et.al. einen dreistufigen Reaktionsmechanismus auf: Adsorption der Chlorphenole an reaktiven Zentren der Flugasche, Reaktion zu PCDD und Desorption der Produkte^{88, 113}.

2.2.2 Bildung von PCDF aus Vorläuferverbindungen

Mittlerweile ist gesichert, daß Biphenyl¹⁰² und Chlorbiphenyle^{103,104} die effektivsten Vorläuferverbindungen für die PCDF-Bildung sind. Mit einem Umsatz von bis zu 50 % können sie für einen wesentlichen Teil der hohen PCDF-Emissionen verantwortlich sein.

Der hohe Umsatz zu PCDF liegt in der bereits vorhandenen C-C-Verknüpfung zwischen zwei Phenylringen. Nach Oxidation in ortho-Stellung kann ein Ringschluß erfolgen. Scholz zeigte, daß hierfür keine ortho-Chlorsubstituenten vorhanden sein müssen^{103,104}.

Addink et.al. schlugen für die PCDF-Bildung eine Kondensation von Chlorphenolen und Chlorbenzolen über Diphenyletherstrukturen als Zwischenstufen vor⁸⁶. Folgendes Schema veranschaulicht dies am Beispiel der Kondensation von 1,2,4-Cl₃Bz mit 2,4,6-Cl₃Ph:

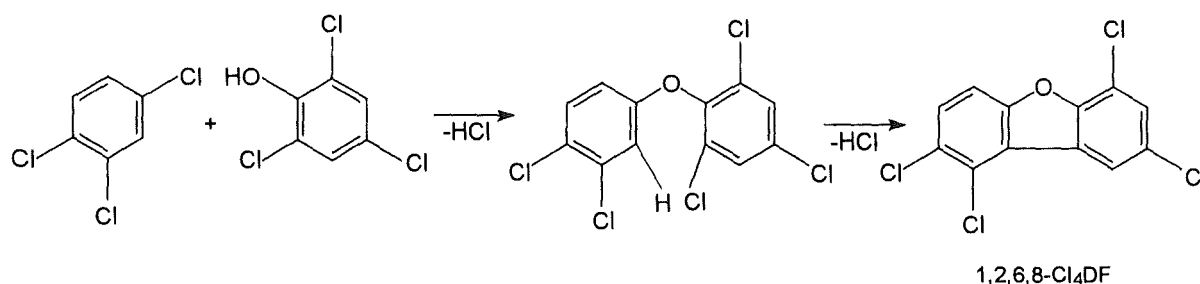


Abb. 2.2-2 PCDF-Bildung aus einem Chlorbenzol- und Chlorphenolisomer

In Pyrolysereaktionen (300 – 700 °C) mit Chlorphenolen wurden zwei weitere Reaktionsmechanismen vorgeschlagen. Sidhu et.al. beobachten bei der Pyrolyse von 2,4,6-Cl₃Ph nach Zusatz von Hexan einen Anstieg der Konzentration an Cl₄DF und eine Abnahme der Cl₄DD-Konzentration¹¹⁴. Anhand der erhaltenen Isomere postulierten sie für die PCDF-Bildung die gleichen Intermediate wie für die PCDD-Bildung:

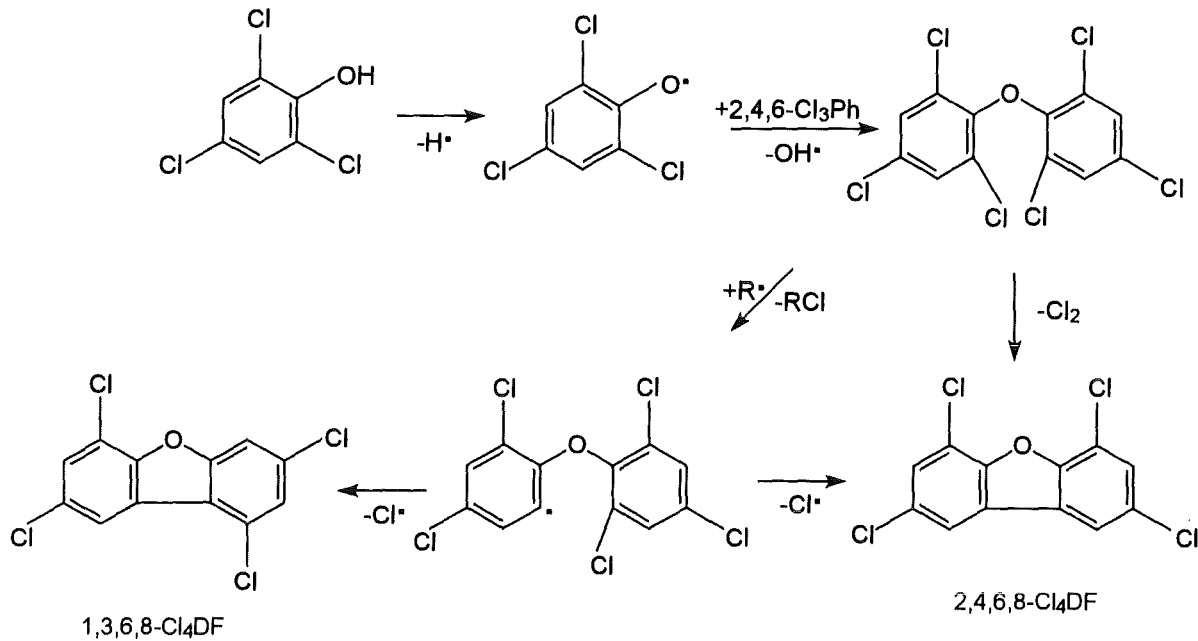


Abb. 2.2-3 PCDF-Bildung aus Chlorphenolen unter pyrolytischen Bedingungen nach Sidhu

Untersuchungen von Weber et.al. widersprechen diesem Mechanismus. Bei der Pyrolyse (200 - 600 °C) verschiedener Dichlorphenole erhielten sie nur Cl₄DF-Isomere, deren Bildung über Dihydroxybiphenyle als Zwischenverbindungen erklärt werden kann¹¹⁵.

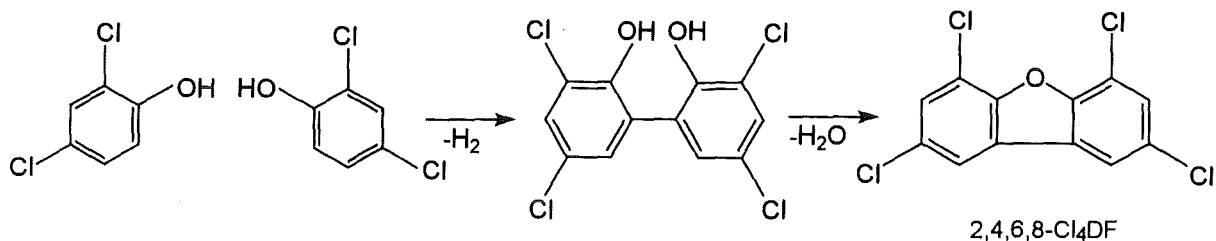


Abb. 2.2-4 PCDF-Bildung aus Chlorphenolen unter pyrolytischen Bedingungen nach Weber

Gemäß Born und Mulder erfolgt die homogene PCDF-Bildung bei 500 °C aus Chlorphenolen durch radikalische Verknüpfung in ortho-Stellung¹¹⁶.

Während für die PCDD-Bildung aus Vorläuferverbindungen nur Kondensationen aus Chlorphenolen diskutiert werden, bestehen bei der PCDF-Bildung noch viele Unklarheiten, wie es auch in der Vielzahl der kontrovers diskutierten Mechanismen demonstriert wird.

3 Experimenteller Teil

In dieser Arbeit wurden sowohl Versuche zur *De-Novo-Synthese* von PCDD/F als auch Experimente zur Bildung von PCDD/F aus Vorläuferverbindungen durchgeführt. Die Untersuchungen zur *De-Novo-Synthese* wurden hauptsächlich mit einem Modellsystem durchgeführt, während für die Experimente mit Vorläuferverbindungen sowohl Flugasche als auch Modellmischungen als Matrix verwendet wurden. Die Zusammensetzung der einzelnen Reaktionsmischungen, sowie die Versuchsdurchführung und anschließende Analytik der Proben werden im folgenden beschrieben.

3.1 Herstellung der Modellflugaschen

Die Hauptkomponente der Modellmischungen bildet Florisil, ein Magnesium-Silikat (84 % SiO_2 , 15,5 % MgO , 0,5 % Na_2SO_4). Zur Entfernung eventuell vorhandener organischer Verunreinigungen wurde das Florisil im Muffelofen für 5 h auf 600 °C erhitzt.

Als Chloridquelle wurde Kaliumchlorid (14,7 %) und als Katalysator Kupfer(II)chloriddihydrat (1,1 %) verwendet, wobei letzteres ebenfalls als Chloridquelle diente. Ausgangssubstanzen für die Bildung organischer Verbindungen waren Kohlenstoff (4 %) sowie die Vorläuferverbindungen 2,4,6-Trichlorphenol und Diphenylether.

Um eine möglichst homogene Verteilung der beiden Kohlenstoffsorten zu erreichen, wurden entsprechende Mischungen zunächst in einem Mörser intensiv verrieben und anschließend für 48 h in einer Über-Kopf-Schüttelmaschine vermischt. Zur Minimierung des Einwaagefehlers wurden größere Mengen einer Mischung aus Florisil, KCl und $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Das $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde in einem Mörser pulverisiert, anschließend wurden KCl und Florisil sukzessive dazugegeben und wie im Falle der Kohlenstoff-Mischung homogenisiert. Zu dieser vorbereiteten Florisil-Mischung wurden die Kohlenstoff-Mischungen bzw. die Vorläuferverbindungen gegeben und wie oben beschrieben vermischt. Die Zusammensetzungen der Modellflugaschen, dotiert mit Kohlenstoff, sind in Tab. 3.1-1 aufgelistet. Bei den 1:1, 1:2 und 2:1 Mischungen handelt es sich jeweils um molare Verhältnisse $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff. Alle Modellflugaschen enthielten 4 % Gesamtkohlenstoff, Modellflugasche A - E und I: 0,4 % und F - H: 0,05 - 0,2 % Kupfer als $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Tab. 3.1-1 Zusammensetzung der verwendeten Modellflugaschen dotiert mit Kohlenstoff

MFA	$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C}$	^{12}C [mg]	^{13}C [mg]	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [mg]	KCl [mg]	Florisil [mg]
A	nur ^{12}C	40,00	--	10,73	147,22	802,05
B	nur ^{13}C	--	40,00	10,73	147,22	802,05
C	1:1	18,98	21,02	10,73	147,22	802,05
D	1:2	12,46	27,53	10,73	147,22	802,05
E	2:1	25,77	14,23	10,73	147,22	802,05
F	1:1	18,98	21,02	5,36	147,22	807,05
G	1:1	18,98	21,02	2,68	147,22	810,10
H	1:1	18,98	21,02	1,34	147,22	811,44
I	--	--	--	10,73	147,22	802,05

In den Experimenten, in denen 2,4,6-Cl₃Ph als Vorläuferverbindung verwendet wurde, wurden die Flugaschen bzw. Modellflugaschen mit 2,4,6-Cl₃Ph-Konzentrationen im Bereich von 1000 – 5000 µg/g dotiert. Die einzelnen Konzentrationen werden im Ergebnisteil explizit angegeben.

Das als Precursor eingesetzte 2,4,6-Trichlorphenol wurde auf Verunreinigungen mit PCDD/F, PCBz und den anderen PCPh-Isomeren untersucht. Die Konzentrationen der PCDD/F lagen im Bereich der Nachweisgrenzen (Tab. 8.11, die Werte sind in ng/5 mg 2,4,6-Cl₃Ph angegeben, da dies die maximal eingesetzte Menge 2,4,6-Cl₃Ph pro Gramm Modellflugasche war). Die Hauptverunreinigung (0,05 %) war 1,2,3,5-Cl₄Bz. Da Benzole ein sehr geringes PCDD/F-Bildungspotential besitzen^{88,90}, kommt als Quelle für die gebildeten PCDD/F nur 2,4,6-Trichlorphenol in Frage.

3.2 Charakterisierung des ¹²C- und ¹³C-Kohlenstoffs

Gemäß Angaben der Vertreiberfirma (CIL) handelt es sich bei diesen beiden isotopenangereicherten Kohlenstoffpräparaten um ein Nebenprodukt, welches bei der Herstellung von ¹²C- bzw. ¹³C-Benzol durch katalytische Trimerisierung von ¹²C- bzw. ¹³C-Ethin als amorpher Kohlenstoff bzw. Ethinruß anfällt. Da die Vertreiberfirma dieser Kohlenstoffsorten keine physikalischen Daten mitteilte, wurden zur Charakterisierung Thermodesorptionsmessungen, Messungen der spezifischen Oberfläche (BET-Methode) und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen durchgeführt.

Die Thermodesorptionsmessungen bei 350 °C gekoppelt mit GC/MS ergaben nur Spuren von Verunreinigungen mit aromatischen Verbindungen. In der ¹²C-Kohlenstoffprobe wurden folgende Verbindungen gefunden: 2,4-Dichlortoluol, 1,2-Dichlorbenzol und Trichlorbenzol. Die ¹³C-Kohlenstoffprobe enthält Spuren an Hexadeuterobenzol, Styrol und Ethylbenzol. Die Konzentrationen der genannten Verbindungen lagen im Bereich von 10-30 ng/g Kohlenstoff bzw. 0,8 - 2,4 ng/40 mg Kohlenstoff (maximal eingesetzte Menge pro Gramm Modellflugasche), so daß eine Bildung aus Verunreinigungen der Kohlenstoffpräparate ausgeschlossen werden kann⁴².

Für die Bestimmung der BET-Oberfläche wurde Stickstoff als Adsorbat verwendet. Für die ¹²C-Kohlenstoffprobe wurde eine BET-Oberfläche von 285 m²/g und für die ¹³C-Kohlenstoffprobe 338 m²/g erhalten.

Mit bloßem Auge betrachtet unterscheiden sich die beiden Rußsorten geringfügig. Das ¹²C-Kohlenstoffpräparat ist grobkörniger, während das ¹³C-Kohlenstoffpräparat eher eine flockigere Struktur besitzt. In Abb. 3.1-1 sind die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der beiden Kohlenstoffsorten gezeigt. In der 50fachen Vergrößerung der ¹²C-Kohlenstoffprobe bzw. der 100fachen Vergrößerung der ¹³C-Kohlenstoffprobe sind Aggregate in der Größenordnung von wenigen Mikrometern bis 500 µm erkennbar. Die Grobkörnigkeit der ¹²C- gegenüber der ¹³C-Kohlenstoffprobe ist an den größeren Zusammenlagerungen im ¹²C-Kohlenstoff deutlich ersichtlich, während im ¹³C-Kohlenstoff nur kleinere Kondensationsplatten vorliegen. In der 100000fachen Vergrößerung beider Kohlenstoffsorten sind kaum Strukturunterschiede zwischen dem ¹²C- und ¹³C-Präparat zu erkennen. Durch die Zermahlung beider Kohlen im Mörser wurden diese Aggregate weitestgehend gleichmäßig zerkleinert, so daß mit bloßem Auge kein Unterschied mehr sichtbar war.

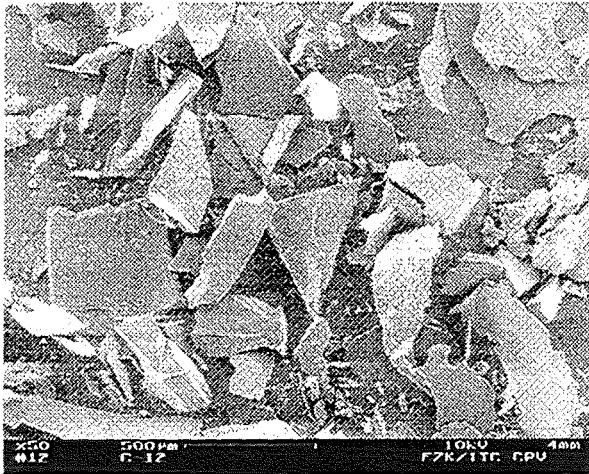
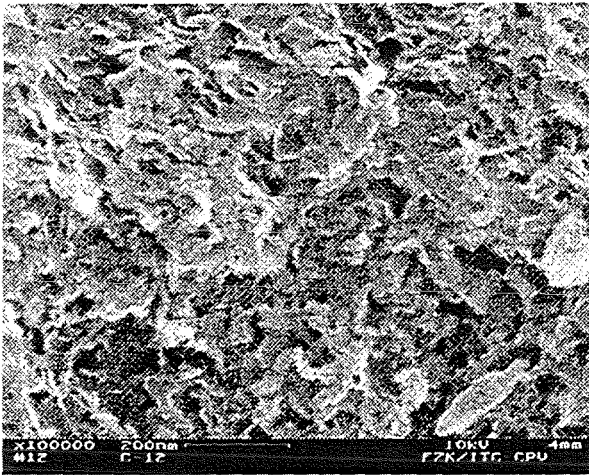
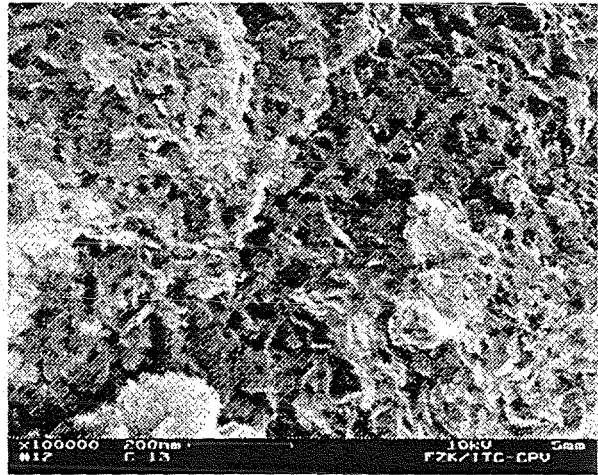
50fache Vergrößerung der ^{12}C -Kohlenstoffprobe100fache Vergrößerung der ^{13}C -Kohlenstoffprobe100000fache Vergrößerung der ^{12}C -Kohlenstoffprobe100000fache Vergrößerung der ^{13}C -Kohlenstoffprobe

Abb. 3.1-1 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der amorphen ^{12}C - und ^{13}C -markierten Kohlenstoffproben

3.3 Charakterisierung der Flugaschen

Flugasche fällt im Elektrofilter von Müllverbrennungsanlagen an. Es handelt sich dabei um eine komplexe Matrix, deren Zusammensetzung vom Brenngut und den Prozessbedingungen abhängig ist. Die Hauptkomponenten sind Silicium-, Aluminium-, Calcium-, Zink- und Eisenoxide, als Nebenprodukte enthält sie Erdalkalioxide sowie Oxide, Sulfate und Chloride von Übergangs- und Schwermetallen wie Cu, Cd, Hg und Pb. Die anorganischen Hauptbestandteile [in %] der verwendeten Flugaschen gemäß Röntgenfluoreszenzanalysen (Labor für Isotopentechnik, Forschungszentrum Karlsruhe) sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tab. 3.1-2 Zusammensetzung [%] der verwendeten Flugaschen, k.M. = kein Meßwert vorhanden

	US-EPA - Flugasche	Göppinger - Flugasche
Cu	0,24	0,11
Fe	1,99	1,98
Zn	6,60	2,35
Pb	3,51	1,25
Na	2,86	2,00
K	6,19	3,87
Mg	0,57	1,30
Ca	12,50	7,21
Al	5,83	8,20
Si	7,76	16,70
Cl	8,18	6,26
C	1,75	4,20
Ni	k.M.	0,04
Mn	k.M.	0,16
F	k.M.	0,27
Ti	2,26	k.M.
Sb	0,29	k.M.
P	0,48	k.M.
S	5,88	k.M.
Br	0,38	k.M.

3.4 Versuchsaufbau und -durchführung

Die thermische Behandlung der Flugaschen erfolgte in Reaktionsröhren aus Glas, die in einem Reaktor auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurden. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Apparaturen verwendet. Die Versuche mit Modellflugasche, die mit ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff dotiert war, wurden in Apparatur I durchgeführt. Die thermischen Experimente mit EPA (Environmental Protection Agency) - Flugasche und ein Großteil der Versuche mit der 2,4,6-Trichlorphenol dotierten Modellmischung wurden in Apparatur II durchgeführt.

Die Apparatur I (Abb. 3.1-2) besteht aus einem Reaktionsrohr ($L = 50 \text{ cm}$, $\phi = 1,5 \text{ cm}$) aus Glas, das senkrecht in einem Röhrenofen eingebaut ist. In der Mitte des Reaktionsrohres ist eine Fritte eingeschmolzen, die zur Aufnahme der Modellflugasche dient und ein gleichmäßiges Durchströmen der Flugasche durch die Gasmischung gewährleistet. Die Gaszufuhr erfolgt von unten durch die Apparatur. Der Gasfluß wird am Gaseinlaß zur Apparatur mit Nadelventilen auf 50 ml/min eingestellt und am Gasauslaß der Apparatur mit einem Strömungsmeßgerät kontrolliert. Zur Temperaturmessung der MFA ist entlang der Innenwand des Reaktionsrohres ein dünnes, unten verschlossenes Glasrohr angebracht, in welches ein Thermoelement eingeführt wurde. Damit wurde die aktuelle Temperatur der Reaktionsmischung kontrolliert.

Zur Simulation der Verhältnisse in Müllverbrennungsanlagen wurde die Gasmischung (synthetische Luft oder 20 % Sauerstoff/80 % Helium) vor der Einleitung befeuchtet. Dazu wurde die Gasmischung durch eine auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisierte Wasser-Waschflasche

geleitet. Entsprechend der Dampfdruckkurve wird so ein Wasserdampfgehalt von 150 mg/l Gasmischung erreicht.

Die Horizontalbewegung des Röhrenofens erlaubt, das Reaktionsgut bei Überschreitung der Solltemperatur z.B. aufgrund exothermer Reaktionen, kurzfristig aus der Heizzone herauszufahren. Die Temperatur der Flugasche schwankte um ± 2 °C um den Sollwert.

Um die Kondensation von Wasser und entstehender Produkte innerhalb der Apparatur zu verhindern, wurden die Glasrohrteile, die sich außerhalb des Ofens befinden, mit einem Heizband auf 240 °C erhitzt.

Die flüchtigen Reaktionsprodukte und der in der Gasphase enthaltene Wasserdampf wurden in einer Toluol-Waschflasche (70 ml) am Gasauslaß der Apparatur aufgefangen.

Für einen typischen Versuch wurden jeweils 1 g Modellflugasche für eine bestimmte Zeit (15 - 240 min) und bei einer definierten Temperatur (250 - 400 °C) unter einem Gasstrom von 50 ml/min und einem Wassergehalt von 150 mg/l Gas thermisch behandelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die MFA in eine Soxhlet-Hülse überführt und das Glasrohr sowie die Glasverbindungsstücke mit Toluol gespült. Diese Spüllösung wurde mit der Toluollösung der Waschflasche vereinigt. Beide Proben Modellflugasche und Waschflaschenlösung wurden getrennt aufgearbeitet.

Für die Versuche, in denen zusätzlich CO und CO₂ in der Gasphase quantifiziert wurden, wurde die Gasphase über ein Glasröhrchen, gefüllt mit 6 g Adsorbiermaterial (Amberlite® XAD-16 Harz), geleitet. Dieses diente dazu, verdampftes Toluol zu adsorbieren, da Spuren von Toluol in der Gasphase die Messung der Gase störten. Das XAD-16 Harz ist ein Polymer auf der Basis von Polystyrol mit definierter spezifischer Oberfläche und Porendurchmesser. Die Aufnahmekapazität für organische Verbindungen liegt bei einigen Milligramm pro Gramm Material. Damit war sichergestellt, daß das Reaktionsgas nach Durchströmen des XAD-Harzes lösungsmittelfrei für die nachgeschaltete online-Messung der eigentlichen Gaskomponenten war. Das Adsorberröhrchen wurde für jeden Versuch mit trockenem (lösungsmittelfreiem) XAD-Harz befüllt.

Da Stickstoff die Bestimmung von CO aufgrund von Massenüberlagerungen verfälschen würde, wurde für diese Versuche anstelle der synthetischen Luft eine Gasmischung aus 20 % O₂ und 80 % He verwendet.

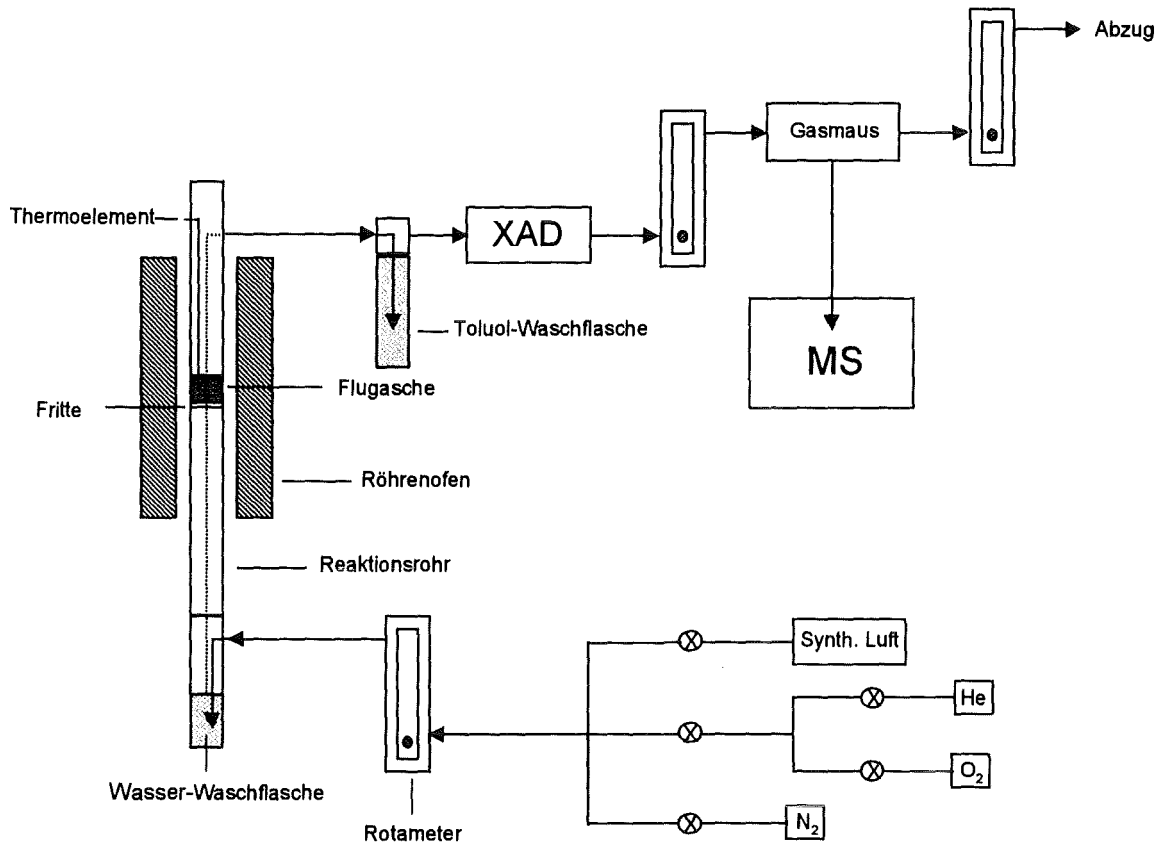


Abb. 3.1-2 Apparatur I zur thermischen Behandlung der Flugaschen

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten der flüchtigen Verbindungen in n-Hexan und Toluol wurde Apparatur I mit einem gasdichten Septum verschlossen. Eine Standardlösung, die jeweils ein Isomer jeder Chlorierungsstufe enthielt, wurde durch dieses Septum direkt in den heißen Gasstrom injiziert. Aufgrund der hohen Siedepunkte der PCDD/F wurde auf eine Bestimmung der Wiederfindungsraten für PCDD/F verzichtet. Die Reaktionsbedingungen waren identisch mit denen bei der thermischen Behandlung der Modellflugaschen. Wie die Daten in Tab. 3.1-3 zeigen, liegen die Wiederfindungsraten für Chlorphenole in Toluol höher als in n-Hexan. Diejenigen Versuche mit Apparatur I wurden daher mit Toluol durchgeführt.

Tab. 3.1-3 Wiederfindungsraten [%] der PCPh und PCBz in n-Hexan und Toluol

Verbindungsklasse	n-Hexan	Toluol
Cl ₂ Ph	66	80
Cl ₃ Ph	48	82
Cl ₄ Ph	66	81
Cl ₅ Ph	51	70
Cl ₂ Bz	80	84
Cl ₃ Bz	87	96
Cl ₄ Bz	92	96
Cl ₅ Bz	96	95
Cl ₆ Bz	100	99

Apparatur II (Abb. 3.1-3) ist für Versuche konzipiert, in denen Flugasche bzw. Modellflugasche mit gasförmigem 2,4,6-Cl₃Ph dotiert wird. Diese Apparatur wurde konzipiert, um Flugasche und Modellmischungen mit gasförmigem 2,4,6-Cl₃Ph umzusetzen. Sie unterscheidet sich von Apparatur I durch die Verbindung des Reaktionsrohres mit einem Vorratsgefäß, welches die zu dosierende Vorläuferverbindung enthält. Geringe aber konstante Konzentrationen an Dämpfen organischer Verbindungen lassen sich dadurch erzeugen, daß man den gesättigten Dampf der Verbindung, der mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht, mit einem Gasstrom vermischt. Nach kurzer Zeit stellt sich so eine konstante Konzentration der zudosierten Verbindung im Gasstrom ein. Die Konzentration der organischen Verbindung in der Gasphase ist dabei durch die Temperatur des Vorratsgefäßes und den Gasfluß festgelegt. In der Literatur¹¹⁷⁻¹²⁰ sind mehrere Apparaturen beschrieben, die auf diesem Prinzip beruhen.

Diese Versuche wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Altwicker durchgeführt. Da der Röhrenofen in dieser Arbeitsgruppe nur horizontal eingesetzt werden konnte, ergab sich eine horizontale Lage des Reaktionsrohres.

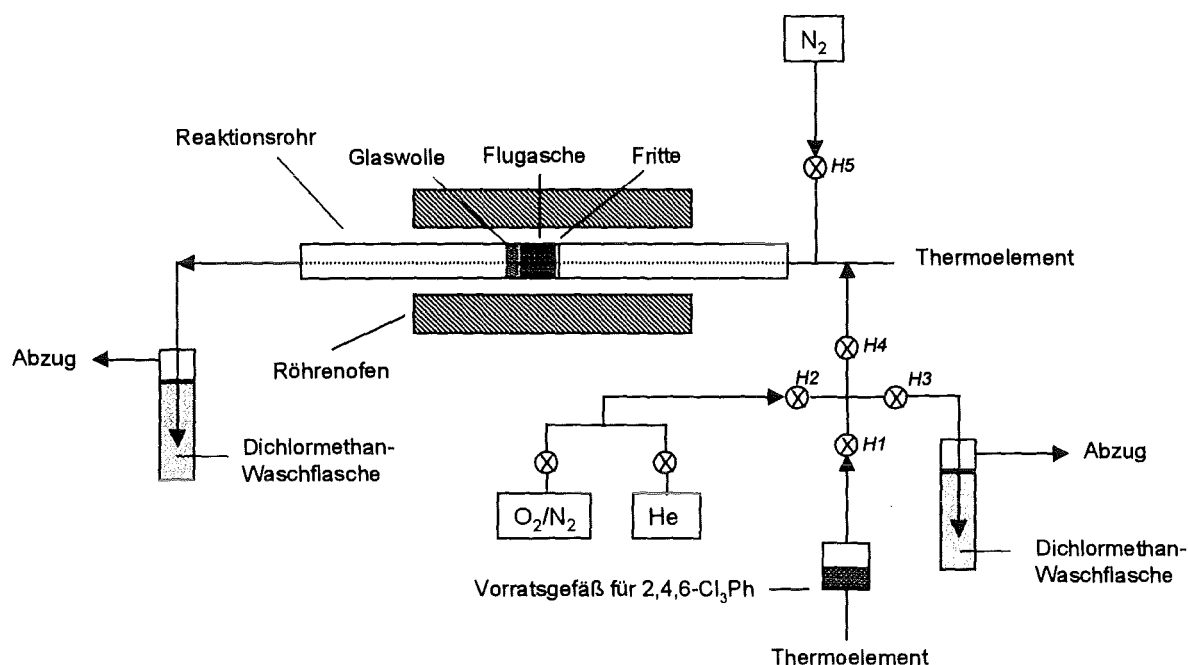


Abb. 3.1-3 Apparatur II zur thermischen Behandlung der Flugaschen

Das Vorratsgefäß, die Gaszuleitung und die Verbindungsstücke des Vorratsgefäßes mit dem Reaktionsrohr wurden mit einem Heizband geheizt. Das Vorratsgefäß selbst und die Verbindungsstücke zwischen Vorratsgefäß und Reaktionsrohr bestehen aus Edelstahl. Um ein gleichmäßiges Erhitzen zu gewährleisten und Kältebrücken zu vermeiden, welche zum Kondensieren des gasförmigen 2,4,6-Cl₃Ph führen könnten, wurden die Metallleitungen und das Vorratsgefäß erst mit Glaswolle und dann mit Heizband umwickelt. Zur Reduzierung der Wärmeabgabe wurde das ganze System nochmals mit Glaswolle isoliert. Vor Versuchsbeginn wurde das Vorratsgefäß bis zur Temperaturkonstanz erhitzt. Die Stromversorgung der Heizdrähte erfolgte über einen Leistungsregler, der mit dem Thermoelement des Vorratsgefäßes gekoppelt war. Nach Erreichen der Temperatur-

konstanz wurden die Hähne H1, H2 und H3 geöffnet und die Gasphase in einer Waschflasche aufgefangen. Zur Bestimmung der aktuellen Gasphasenkonzentration an 2,4,6-Cl₃Ph wurde die Gasphase für eine bestimmte Zeit (10-15 min) in einer neuen Dichlormethan-Waschflasche gesammelt. Gleichzeitig wurde die Flugasche im Reaktor in einer Stickstoffatmosphäre (Stickstoffdurchleitung über H5) auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt.

Durch Umstellung der Hähne H3 (zu), H5 (zu) und H4 (auf) wurde der Versuch gestartet. Nach Versuchsende wurde das Heizelement entfernt und auf Stickstoff als Inertgas umgestellt. Um zu überprüfen, ob die Zusammensetzung der Gasphase während des Versuches konstant blieb, wurde am Ende des Versuches die Gasphase ein zweites Mal (über H3) für 10 min in einer neuen Dichlormethan-Waschflasche gesammelt.

Die kurzen Reaktionszeiten (30 min) erlaubten die Verwendung von Dichlormethan als Waschflaschenlösung. Um die Verdunstung des Lösungsmittels in der Waschflasche zu minimieren, wurde diese mit Eiswasser auf 0 °C gehalten.

Die Versuche mit 2,4,6-Cl₃Ph als Precursor wurden in einer Atmosphäre aus 10 % Sauerstoff in Stickstoff (Gasfluß: 80 ml/min) ohne Anreicherung der Gasphase mit Wasser durchgeführt. Diese Änderung der Reaktionsbedingungen diente dazu, eine bessere Vergleichbarkeit mit früheren Ergebnissen von Prof. Altwicker über die Umwandlung von 2,3,4,6-Cl₄Ph auf Flugasche zu gewährleisten.

4 Analytik

4.1 Probenaufarbeitung

Da die Proben noch störende Begleitsubstanzen enthalten und die Konzentrationen der Substanzmengen unterhalb des Meßbereiches der Massenspektrometrie lagen, ist eine direkte Messung der Substanzmengen erst im Anschluß an eine aufwendige Aufarbeitung und Einengung der Lösungen auf wenige Mikroliter möglich.

Die Probenaufarbeitung basiert auf den Richtlinien der VDI-Kommission¹²¹ und Arbeitsvorschriften der Arbeitsgruppe. Sie besteht im Wesentlichen aus folgenden Arbeitsschritten:

- Extraktion der Feststoffproben
- Abtrennung, Derivatisierung und Reinigung der PCPh
- Reinigung und Fraktionierung der PCBz und PCDD/F

Reinigung und Fraktionierung der Proben erfolgte mittels Fest-Flüssig-Chromatographie unter Normaldruck. Zur Erhöhung der Wiederfindung der Substanzmengen, sowie zur Reduzierung der Mengen an Säulenmaterial und Lösungsmittel wurden einige Modifizierungen durchgeführt, die im folgenden beschrieben werden.

Die Feststoffproben wurden im Anschluß an die thermische Behandlung 24 h mit Toluol (150 ml) in einer "Heiß"-Soxhlet Apparatur extrahiert. Vor der Extraktion wurden den Proben definierte Mengen an internen Standards zugesetzt. Der Waschflaschenlösung wurden die gleichen Mengen an internen Standards zugefügt.

Der Extrakt aus der Soxhlet Apparatur und die Waschflaschenlösung wurden getrennt aufgearbeitet.

4.1.1 Interne Standards

Um Substanzverluste während der Aufarbeitung zu berücksichtigen, wurden interne Standards verwendet. Diese Arbeitsweise erfordert die Verwendung von Substanzen, die nicht bereits in der Probe enthalten sind und die ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie die zu quantifizierenden Substanzen besitzen.

4.1.1.1 Interne Standards für Proben ohne ¹³C-Kohlenstoff-Dotierung

Für Versuche ohne ¹³C-markierten Kohlenstoff wurden ¹³C-markierte interne Standards verwendet, da diese Verbindungen die oben genannten Voraussetzungen optimal erfüllen. Die in den Standardlösungen enthaltenen Isomere, sowie die Absolutmengen der einzelnen Isomere, die pro Probe verwendet wurden, sind in den nachfolgenden Tabellen aufgelistet.

Für PCPh, PCBz und PCDD/F (Tab. 4.1-1) wurde eine Mischung aus jeweils fünf ^{13}C -markierten Einzelisomeren verwendet.

Tab. 4.1-1 Verwendete ^{13}C -PCPh-, ^{13}C -PCBz- und ^{13}C -PCDD-Standards

	Menge [ng]
2,4-Cl ₂ Ph	240
2,4,6-Cl ₃ Ph	240
2,4,5-Cl ₃ Ph	240
2,3,4,5-Cl ₄ Ph	240
Cl ₅ Ph	240
1,4-Cl ₂ Bz	240
1,2,4-Cl ₃ Bz	240
1,2,4,5-Cl ₄ Bz	240
Cl ₅ Bz	240
Cl ₆ Bz	240
2,3,7,8-Cl ₄ DD	70,3
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	74,5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	69,3
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	73,8
Cl ₈ DD	110,5

Aufgrund ähnlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften der PCDD und PCDF wurde auf eine Zugabe von ^{13}C -markierten PCDF-Standards verzichtet und die Konzentrationen der PCDF mittels ^{13}C -PCDD-Standards und entsprechenden Responsefaktoren (Korrektur- oder Flächenfaktoren) ermittelt. Die Responsefaktoren der PCDF (Tab. 4.1-4) beziehen sich auf bestimmte PCDD-Isomere. Sie wurden in einer separaten Messung mittels HRGC-AED bestimmt und regelmäßig überprüft.

4.1.1.2 Interne Standards für Proben mit ^{13}C -Kohlenstoff-Dotierung

Bei Versuchen, in denen ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff als Precursor für PCDD und PCDF verwendet wurde, konnten keine ^{13}C -markierten interne Standards für die Quantifizierung eingesetzt werden. In diesen Fällen wurde für jede Substanzklasse eine spezielle Verbindung ausgewählt. Für unsere Anforderungen haben sich solche Substanzen als geeignet erwiesen, die neben Chlor- auch Fluor- bzw. Bromsubstituenten tragen. Für jede zu untersuchende Stoffklasse wurde eine Verbindung mittleren Chlorierungsgrades ausgewählt.

Tab. 4.1-2 Verwendete Standards für die Quantifizierung von ^{12}C - und ^{13}C -PCPh und PCBz, sowie von $^{12}\text{C}_{12}$ -, $^{12}\text{C}_6$ / $^{13}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F

	Isomere	Menge [ng]
PCBz	^{12}C -2,6-Dichlor-4-fluorphenol	312
PCPh	^{12}C -1,3,5-Trichlor-2,4,6-trifluorbenzol	302
PCDD/F	^{12}C -1-Brom-2,3,7,8-tetrachlordibenzofuran	30

Bei der thermischen Behandlung von Modellflugaschen definierter Zusammensetzung ist ausgeschlossen, daß Verbindungen mit Brom- bzw. Fluorsubstituenten entstehen.

Um diese Standards auch für Proben verwenden zu können, bei denen Flugasche von Müllverbrennungsanlagen mit ^{13}C -Kohlenstoff dotiert wurde, wurde die Bildung dieser Verbindungen auf den verwendeten Flugaschen überprüft. Bei entsprechenden Versuchen mit Flugasche (300 °C, 60 min, 20 % O_2 /80 % He) konnten keine der in Tab. 4.1-2 aufgelisteten Verbindungen nachgewiesen werden, so daß diese Verbindungen auch zur Quantifizierung von $^{12}\text{C}_6$ -, $^{13}\text{C}_6$ -PCBz und -PCPh, sowie $^{12}\text{C}_{12}$ -, $^{13}\text{C}_{12}$ - und $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F auf Flugaschen verwendet werden können.

Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften (unterschiedliche Flüchtigkeit und Absorptionsverhalten sowohl beim Clean-up als auch auf der Säule im Gaschromatographen) wurden dadurch berücksichtigt, daß entsprechende Eichfaktoren in getrennten Versuchen ermittelt wurden. Dazu wurden Lösungen mit bekannten Mengen an ^{13}C -PCPh, -PCBz, ^{13}C -PCDD und -PCDF und den Standards (2,6-Dichlor-4-fluorphenol, 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trifluorbenzol und 1-Brom-2,3,7,8-tetrachlordibenzofuran) wie in Kap. 4.1.3 und 4.1.4 aufgearbeitet und aus den erhaltenen Meßwerten die Faktoren ermittelt. Für jede Meßreihe wurden aktuelle Eichfaktoren ermittelt. Die Standardabweichung der Responsefaktoren zwischen den einzelnen Meßreihen lag zwischen 0 und 20 %.

4.1.2 Wiederfindungsstandards

Zur Überprüfung der Wiederfindung der eingesetzten internen Standards wird unmittelbar vor der GC/MS-Messung für jede Substanzklasse ein Wiederfindungsstandard zugegeben. Auch hier mußte zwischen Proben unterschieden werden, die nur ^{12}C -Substanzen und denjenigen, die sowohl ^{12}C - als auch ^{13}C -Verbindungen enthielten.

4.1.2.1 Wiederfindungsstandards für Proben ohne ^{13}C -Kohlenstoff-Dotierung

Ebenso wie die internen Standards dürfen die Wiederfindungsstandards nicht bereits in der Probe enthalten sein. Sie wurden in der Regel in den gleichen Mengen zugegeben wie die internen Standards, deren Wiederfindung berechnet werden sollte.

Die Wiederfindungsstandards sind in Tab. 4.1-3 aufgelistet.

Tab. 4.1-3 Verwendete Wiederfindungsstandards für PCPh, PCBz, und PCDD/F

	Isomere	Menge [ng]
PCPh	^{12}C -1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	357
PCBz	^{12}C -1,2-Dichlortetradeuterobenzol	240
PCDD/F	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-Tetrachlordibenzodioxin	70,3

4.1.2.2 Wiederfindungsstandards für Proben mit ^{13}C -Kohlenstoff Dotierung

Für die Proben, in denen ^{12}C - und ^{13}C -PCBz nebeneinander quantifiziert wurden, kann ^{12}C -1,2-Dichlortetradeuterobenzol aufgrund von Überlagerungen von Massenzahlen nicht verwendet werden. Für diese Proben wurde ^{12}C -2,4,6-Trifluorbenzotrichlorid (400 ng pro Probe) als Wiederfindungsstandard eingesetzt. Da im Falle der Chlorphenole ein Chlorbenzolisomer als Wiederfindungsstandard verwendet wurde, kam es zu keinen Massenüberlagerungen mit den ^{13}C -PCPh, so daß der gleiche Wiederfindungsstandard wie für die Proben, die nur ^{12}C -Substanzen enthalten, eingesetzt werden konnte.

Da Proben mit ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff zur Bildung von gemischtringigen PCDD/F führen, konnte $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-Tetrachlordibenzodioxin nicht als Wiederfindungsstandard verwendet werden. Da die Wiederfindung für die PCDD/F in der Regel bei 80 % und höher lag, wurde auf ein PCDD/F-Wiederfindungsstandard für die Proben, die $^{12}\text{C}_{12}$, $^{13}\text{C}_{12}$ - und $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ - PCDD/F enthielten, verzichtet.

4.1.3 Abtrennung und Reinigung der PCPh

Da Chlorphenole sehr polare Verbindungen sind, können sie von den restlichen zu bestimmenden Verbindungen durch Ausschütteln der Lösungen mit 20 ml einer 0,2 molaren K_2CO_3 -Lösung (2 Schritte) abgetrennt werden. Die Aufarbeitung der organischen Phasen wird in Kap. 4.1.4 beschrieben.

Die Chlorphenolate in der wäßrigen Lösung wurden mit Acetanhydrid acetyliert. Hierzu wurden die Proben mit 1 ml Acetanhydrid versetzt und bis zur Beendigung der CO_2 -Entwicklung geschüttelt (ca. 30 min). Die Lösungen wurden anschließend zweimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden auf 1 ml eingeeengt und mittels einer SiO_2 -Säule (Entfernung von Essigsäureresten) gereinigt. Hierzu wurde eine 12 cm lange Glassäule (Innendurchmesser: 1,4 cm) mit 2,5 g SiO_2 und 1 g Na_2SO_4 gefüllt. Nach Vorelution mit 30 ml Dichlormethan wird die Probe aufgegeben und mit 30 ml Dichlormethan eluiert. Um ein Mitreißen leichtflüchtiger Acetylphenolate mit dem verdampfenden Dichlormethan zu verhindern, wurden sowohl der ungereinigten Probe als auch dem Eluat vor dem Einengen jeweils 2 ml Toluol als Rückhaltelösemittel zugesetzt. Das Eluat wird auf ca. 250 μl eingeeengt, mit 25 μl Ausbeutestandard versetzt und anschließend in GC-Probengläschen mit Glasinserts überführt.

4.1.4 Reinigung und Fraktionierung der PCBz und PCDD/F

Die vereinigten organischen Phasen aus der Chlorphenolabtrennung wurden auf 1 ml eingeeengt. Zur Entfernung störender Begleitsubstanzen wurde diese Lösung mittels einer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ -Säule (Elutionsmittel: n-Hexan) gereinigt. Dadurch werden diverse organische Verbindungen zu polaren Substanzen oxidiert und bleiben aufgrund der stärkeren Wechselwirkung auf dem Säulenmaterial adsorbiert.

Das mit Schwefelsäure beladene Kieselgel wurde durch kräftiges Schütteln von 100 g SiO_2 mit 78 g konzentrierter Schwefelsäure hergestellt.

Die Fraktionierung in PCBz und PCDD/F erfolgte auf einer Al_2O_3 -Säule.

Beide Säulen wurden hintereinander geschaltet ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ -Säule: obere Säule; Al_2O_3 -Säule: untere Säule). Die $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ -Säule (Länge: 32 cm, Innendurchmesser: 1,4 cm) wurde mit 3 g SiO_2 , 6 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ und 1 g Na_2SO_4 gefüllt und die Al_2O_3 -Säule (Länge: 15 cm, Innendurchmesser 1,4 cm) mit 12 g Al_2O_3 und 1 g Na_2SO_4 . Nach Vorelution mit 50 ml n-Hexan (Lösungsmittel fließt nacheinander durch beide Säulen) wird die Probe auf die $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ -Säule aufgetragen und mit 60 ml n-Hexan eluiert. Nachdem das Lösungsmittel auch die Al_2O_3 -Säule passiert hat, wird mit 50 ml n-Hexan/Dichlormethan (98:2) und mit 60 ml n-Hexan/Dichlormethan (1:1) fraktioniert. Die erste Fraktion (60 ml n-Hexan und 50 ml n-Hexan/Dichlormethan (98:2)) enthält die PCBz und die zweite Fraktion die PCDD/F. Ähnlich wie für Chlorphenole wurde der Chlorbenzolfraktion 5 ml Toluol als Rückhaltelösemittel zugesetzt. Nach Einengung der Probe auf ca. 250 μl wurde 25 μl Ausbeutestandard zugesetzt und die Lösung in GC-Gläschen mit Glasinserts überführt.

Die PCDD/F-Fraktion wurde am Turbovap auf 1 ml eingeeengt. Die weitere Aufkonzentrierung erfolgte direkt in den Glasinserts in einem Aluminiumblock (60 °C) im Stickstoffstrom. In die Glasinserts wurde 10 μl Tetradecan vorgelegt. Nachdem die Lösung auf 10 μl eingeeengt war, wurden 25 μl PCDD-Ausbeutestandard (LM: Toluol) zugegeben und nochmals auf 10 μl eingeeengt.

Die Aufarbeitung der Proben in der Arbeitsgruppe von Prof. Altwicker erfolgte ähnlich. Allerdings wurden die Chlorphenole weder abgetrennt noch derivatisiert. Sie wurden von einer der $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ -Säule vorgeschalteten Vorsäule (2 g desaktiviertem SiO_2) mit Dichlormethan eluiert und nach Aufkonzentrierung direkt gemessen. Das desaktivierte SiO_2 wurde aus 36 g SiO_2 und 4 g Wasser durch kräftiges Schütteln hergestellt.

4.2 Gaschromatographische Messung und massenspektrometrische Detektion

4.2.1 Identifizierung und Quantifizierung der PCPh, PCBz und PCDD/F

Die Auftrennung der Substanzklassen in die einzelnen Isomeren erfolgte mit hochauflösender Gaschromatographie, die anschließende Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen mit Massenspektrometrie im „selective ion mode“ (SIM). Chlorphenole und Chlorbenzole sowie Proben, die nur $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD/F enthalten, wurden mit niedrigauflösender Massenspektrometrie gemessen. Substanzgemische von $^{12}\text{C}_{12}$, $^{13}\text{C}_{12}$ und $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F wurden mit hochauflösender Massenspektrometrie quantifiziert, da aufgrund von Massenüberlagerungen einzelner Massenpeaks der Isotopencluster von $^{12}\text{C}_{12}$, $^{13}\text{C}_{12}$ und $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F eine Auflösung von mindestens 10000 erforderlich ist.

Die quantitative Analyse der PCPh, PCBz und PCDD/F erfolgte jeweils durch routinemäßige SIM - Messungen und automatisierter Integration der Peakflächen. Innerhalb eines festgelegten Zeitfensters wurden nur die Massen von charakteristischen Ionen gemessen und integriert. Dies sind in der Regel die Massen zweier Ionen mit den höchsten Signalintensitäten [(z.B. M^+ und $(M+2)^+$] des durch die beiden Chlorisotope (^{35}Cl und ^{37}Cl) erzeugten Molekülionenclusters. Die Meßmatrix ist in mehrere Zeitfenster eingeteilt, wobei jedes Zeitfenster aus den Massen [(M^+ und $(M+2)^+$ oder $(M+2)^+$ und $(M+4)^+$] der Standards und der Substanzen aufgebaut ist. In der Regel wurde für jede Chlorhomologengruppe ein Zeitfenster gewählt (LRMS: 2 - 4 min, HRMS: 7 - 12 min).

Die Nachweisgrenzen für die Messungen mit niedrigauflösender Massenspektrometrie liegen zwischen 0,1 und 1 ng, wohingegen am hochauflösenden Massenspektrometer Substanzmengen im Femtogramm-Bereich bestimmt werden können.

Für eine eindeutige Identifizierung der einzelnen Ionenpeaks wurden die Retentionszeit und das Verhältnis ausgewählter Isotopenpeaks herangezogen. Es müssen folgende Kriterien erfüllt sein:

- Die Retentionszeiten der GC-Peaks einer Verbindung [in der Regel sind dies zwei Massen z.B. M^+ und $(M+2)^+$ oder $(M+2)^+$ und $(M+4)^+$] müssen innerhalb eines kleinen Zeitfensters (1 - 2 sec) übereinstimmen.
- Das Flächenverhältnis der Massen einer Verbindung sollte um nicht mehr als 15 % von dem theoretischen Chlorisotopencluster abweichen, welches durch die Anzahl der Chloratome im Molekül festgelegt ist.
- Das Signal/Rausch-Verhältnis muß größer als 3 sein.
- Die Probe darf keine weiteren Verbindungen enthalten, deren Massen sich mit den Massen der zu quantifizierenden Substanzen überlagern.

Die Zuordnung der PCDD/F-Peaks zu den exakten PCDD/F-Kongeneren erfolgte durch Vergleich der Spektren mit Literaturchromatogrammen, die alle Kongenere enthalten. Die Elutionsreihenfolge der einzelnen Kongeneren in diesen Literaturchromatogrammen wurde durch die Verwendung aller präparativ hergestellten PCDD/F-Kongenere erhalten¹²².

Die gemessenen Massen der untersuchten Verbindungsklassen und der verwendeten Standards, sowie die relativen Intensitätsverhältnisse der entsprechenden Peaks sind in den nachfolgenden Tabellen aufgelistet.

Tab. 4.1-4 Ausgewählte Massen der PCPh- und PCBz-Isotopencluster für die SIM-Messungen mit den entsprechenden Intensitätsverhältnissen

Peak	Intensitätsverhältnisse	¹² C-PCPh	¹³ C-PCPh	¹² C-PCBz	¹³ C-PCBz
Cl ₂	M	100	162	146	152
	M+2	64	164	148	154
Cl ₃	M	100	196	180	
	M+2	96	198	204	188
	M+4	31		206	190
Cl ₄	M	78	230	214	
	M+2	100	232	238	220
	M+4	48		240	224
Cl ₅	M+2	100	266	272	250
	M+4	64	268	274	252
Cl ₆	M	52		282	
	M+2	100		284	290
	M+4	80			292

Tab. 4.1-5 Ausgewählte Massen der PCDD- und PCDF-Isotopencluster für die SIM-Messungen (HRGC/HRMS) mit den entsprechenden Intensitätsverhältnissen

Peak	Intensitätsverhältnisse	¹² C-PCDD	¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDD	¹³ C-PCDD	¹² C-PCDF	¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDF	¹³ C-PCDF	
Cl ₄	M	78	319,8965	325,9167	331,9369	303,9016	309,9218	315,9419
	M+2	100	321,8936	327,9137	333,9339	305,8987	311,9188	317,9390
Cl ₅	M	63						349,9030
	M+2	100	355,8546	361,8748	367,8949	339,8597	351,9000	351,9000
	M+4	64	357,8517	363,8718	369,8920	341,8567	353,8971	
Cl ₆	M	52						383,8640
	M+2	100	389,8156	395,8358	401,8560	373,8207	379,8409	385,8610
	M+4	80	391,8127	397,8328	403,8530	375,8178	381,8379	
Cl ₇	M	45						417,8250
	M+2	100	423,7767	429,7968	435,8170	407,7817	413,8019	419,8221
	M+4	96	425,7737	431,7939	437,8140	409,7788	415,7990	
Cl ₈	M	35						
	M+2	89	457,7448	463,7578	469,7780	441,7428	447,7629	453,7831
	M+4	100	459,7347	465,7549	471,7751	443,7398	449,7600	455,7801

Tab. 4.1-6 Ausgewählte Massen der Isotopencluster verwendeter spezieller interner Standards für PCPh, PCBz und PCDD/F mit den entsprechenden Intensitätsverhältnissen

Peak	Intensitätsverhältnisse	¹² C-Cl ₂ FPh	¹² C-Cl ₃ F ₃ Bz	¹² C-BrCl ₄ DF
Cl ₂	M	100	180	
	M+2	64	182	
Cl ₃	M	100		234
	M+2	96		236
Cl ₄	M	100		383,8096

Tab. 4.1-7 Ausgewählte Massen der Isotopencluster verwendeter spezieller Wiederfindungsstandards für PCBz, PCPh und PCDD mit den entsprechenden Intensitätsverhältnissen

Peak	Intensitäts- verhältnisse	¹² C-Cl ₂ D ₄ Bz	¹² C-CCl ₃ F ₃ Bz	¹² C-Cl ₄ Bz	¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -Cl ₄ DD
Cl ₂	M	100	214		
	M+2	64	216		
Cl ₃	M	100	248		
	M+2	96	250		
Cl ₄	M	78		150	326
	M+2	100		152	328

Die Überprüfung der Flächenverhältnisse der Substanz- und Standardpeaks sowie die Berechnung der Konzentrationen der Substanzen erfolgt mit der Auswertesoftware GCMS 2.3¹²³. Die Berechnung der Mengen der einzelnen Verbindungen erfolgt gemäß folgender Formel¹²¹:

$$m_P = f \times m_{ISTD} \times \frac{F_P}{F_{ISTD}} \quad (\text{Gl. 4.1-1})$$

- f* = Substanzspezifischer Responsefaktor
m_P = Menge der zu bestimmenden Substanz [ng]
m_{ISTD} = Menge des zugegebenen internen Standards [ng]
F_P = Fläche des Substanzpeaks [Flächeneinheiten]
F_{ISTD} = Fläche des Standardpeaks [Flächeneinheiten]

Für Proben, die nur ¹²C-Verbindungen enthielten, wurden ¹³C-markierte Standards verwendet, so daß die Responsefaktoren gleich 1 gesetzt werden können. Für die Quantifizierung der PCDF in Proben ohne ¹³C-markierten Kohlenstoff als Reaktand und für die gleichzeitige Bestimmung ¹²C- und ¹³C-markierter Verbindungen in Proben, die ¹³C-Kohlenstoff enthielten, wurden substanzspezifische Responsefaktoren berechnet. Vereinfachend wurde nur ein Responsefaktor für alle Isomere einer Homologengruppe ermittelt.

Die Responsefaktoren für die Quantifizierung der PCDF in Proben ohne ¹³C-Kohlenstoff und der ¹²C-, ¹³C-PCPh und -PCBz, sowie ¹²C₁₂-, ¹²C₆/¹³C₆- und ¹³C₁₂-PCDD/F in Proben, die ¹³C-Kohlenstoff enthielten, sind in den Tabellen 4.1-8 und 4.1-9 zusammengefaßt.

Tab. 4.1-8 Responsefaktoren für die Quantifizierung der PCDF der Proben ohne ¹³C-Kohlenstoff als Reaktand

Isomere	Interner Standard	Responsefaktoren
2,3,7,8-Cl ₄ DF	2,3,7,8-Cl ₄ DD	0,845
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	0,746
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	0,839
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	0,689
Cl ₈ DF	Cl ₈ DD	0,857

Tab. 4.1-9 Responsefaktoren für die Quantifizierung der PCPh, PCBz und PCDD/F der Proben, in denen ^{13}C -Kohlenstoff als Reaktand verwendet wurde

Isomere	Interner Standard	Responsefaktoren
1,4-Cl ₂ Bz	1,3,5-Cl ₃ -2,4,6-F ₃ Bz	1,98
1,2,4-Cl ₃ Bz		1,03
1,2,4,5-Cl ₄ Bz		0,75
Cl ₅ Bz		0,58
Cl ₆ Bz		0,69
2,4-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-FPh	1,37
2,4,6-Cl ₃ Ph		1,67
2,3,4,5-Cl ₄ Ph		1,56
Cl ₅ Ph		1,32
2,3,7,8-Cl ₄ DD		1-Br-2,3,7,8-Cl ₄ DF
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	1,43	
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	1,72	
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	2,57	
Cl ₈ DD	1,12	
2,3,7,8-Cl ₄ DF	1-Br-2,3,7,8-Cl ₄ DF	0,53
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF		0,49
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF		0,77
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF		0,83
Cl ₈ DF		0,95

Mittels Proben unterschiedlicher Konzentration an 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trifluorbenzol und 2,6-Dichlor-4-fluorphenol wurde die Reproduzierbarkeit der Responsefaktoren bzw. die Konstanz des Verhältnisses Standardmenge zu Peakfläche untersucht. Größere Schwankungen traten nur für Dichlorbenzole auf. Aufgrund ihres niedrigen Siedepunktes ist die Reproduzierbarkeit des Eichfaktors infolge der Probenaufarbeitung geringer. Da Dichlorbenzole in den Versuchen in geringen Konzentrationen verglichen mit den Verbindungen mit höherem Chlorierungsgrad gebildet wurden, hat die größere Schwankung dieses Faktors keine größeren Auswirkungen auf die Ergebnisse. Die Standardabweichung der Faktoren für Dichlorbenzol liegt bei 17 %, die der höheren Chlorierungsgrade zwischen 2 und 6 %.

4.2.2 GC/MS - Geräte

HRGC/LRMS Gaschromatograph: HP 5890 Series II
 Autosampler: HP 6890 A
 Quadrupol MS: HP 5970 MSD
 Massenbereich 1 - 800, Auflösung ganzzahlige Massen
 Injektor: Split-Splitless

HRGC/HRMS Gaschromatograph: HP 5890 Series II
 Autosampler: HP 6890 A
 VG Autospec
 Massenbereich 1 - 1000, Auflösung 10000
 Injektor: Split-Splitless

Säulen:

- HRGC/LRMS desaktivierte fused-Silica-Säule, DB-5, 30 m x 0,25 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke
- HRGC/HRMS desaktivierte fused-Silica-Säule, SP-2331, 60 m x 0,25 mm Innendurchmesser, 0,2 µm Filmdicke

Temperaturprogramme:**HRGC/LRMS**

- SIM - Messungen
 - PCDD/F (LM: Toluol): 105 °C: 3 min isotherm; 10 °C/min bis 200 °C; 5 °C/min bis 300 °C; 5 min isotherm
 - PCDD/F (LM: Tetradecan): 200 °C: 3 min isotherm; 5 °C/min bis 300 °C; 3 min isotherm
 - PCPh und PCBz (LM: Toluol): 80 °C: 2 min isotherm; 5 °C/min bis 200 °C; 20 °C/min bis 300 °C; 5 min isotherm
- TIC - Messungen
 - LM: Tetradecan: 200 °C: 3 min isotherm; 5 °C/min bis 300 °C; 5 min isotherm
 - LM: Toluol: 80 °C: 3 min isotherm; 10 °C/min bis 200 °C, 5 °C/min bis 300 °C; 5 min isotherm

HRGC/HRMS

PCDD/F (LM: Tetradecan): 200 °C: 10 min isotherm; 5 °C/min bis 250 °C; 40 min isotherm

4.3 Online-Messung von CO und CO₂

Die Abbauprodukte CO und CO₂ wurden online mit dem Massenspektrometer Quadruvag PGA 100 der Firma Leybold gemessen. Zur Quantifizierung der Gase wurde vor jeder Meßreihe das Massenspektrometer mit einem Prüfgas (Messer Griesheim) kalibriert und die aktuellen Responsefaktoren bestimmt. Das Prüfgas wurde so ausgewählt, daß die Konzentrationen der Gaskomponenten im gleichen Größenordnungsbereich lagen wie die einzelnen Gase des Reaktionsgases. Die Zusammensetzung des Prüfgases ist in Tab. 4.1-10 aufgelistet.

Tab. 4.1-10 Zusammensetzung des Prüfgases

Komponente	Volumenprozent
Helium	78,64
Sauerstoff	19,40
Kohlendioxid	1,87
Kohlenmonoxid	0,0885

Die Konzentrationen von CO, CO₂, O₂ und He wurden mit dem Auswertprogramm Masterquad 3.0 der Firma Leybold bestimmt. Für die Messung des Prüfgases wurde eine Matrix erstellt, welche die Verteilung der am häufigsten auftretenden Ionenbruchstücke enthält. Für die Kalibrierung wurde das Prüfgas ca. 45 min gemessen. Nach der Kalibrierung wurde das Reaktionsgas mit der gleichen Meßmatrix gemessen. In Tab. 4.1-11 ist die Ionenbruchstück-Verteilung für die Gase He, O₂, CO₂ und CO aufgelistet.

Tab. 4.1-11 Ionenbruchstück-Verteilung der Reaktionsgase

Masse	He	O ₂	CO ₂	CO
4	100			
12			4,78	2,36
16		8,95	9,47	0,74
28			6,73	96,85
32		91,01		
44			79,02	

Für die Versuche mit ¹²C- und ¹³C-Kohlenstoff wäre ein Prüfgas mit den entsprechenden markierten Gasen erforderlich. Da solche Prüfgase relativ teuer sind, wurde weiterhin mit unmarkiertem Prüfgas kalibriert und für die Berechnung der markierten Gase die gleichen Kalibrierfaktoren wie für die nicht-markierten Gase angenommen. Zur Messung der Reaktionsgase wurde die in Tab. 4.1-12 aufgeführte Meßmatrix verwendet.

Tab. 4.1-12 Ionenbruchstück-Verteilung der Reaktionsgase

Masse	He	O ₂	¹² CO ₂	¹³ CO ₂	¹² CO	¹³ CO
4	100					
12			4,78		2,36	
13				4,78		2,36
16		8,95	9,47	9,47	0,74	0,74
28			6,73		96,85	
29				6,73		96,85
32		91,01				
44			79,02			
45				79,02		

Die quantitative Auswertung der Gase erfolgte gemäß folgender Formeln¹²⁴:

$$c = \frac{f \times I}{BF_{Mx} \times IW \times E \times p_{\text{tot}}} \quad \text{und} \quad E = \frac{I_{\text{He}}}{p_{\text{partial He}}} \quad \text{Gl. 4.1-2}$$

c Konzentration in [%]

f Kalibrierfaktor

I Partialstromsignal der am häufigsten auftretenden Masselinie Mx aus dem Bruchstückspektrum des Gases A

BF_{Mx} Bruchstückfaktor für das Gas A: beschreibt den Anteil der Mx Ionen des Gases A, die durch die Masselinie Mx repräsentiert werden

IW	relative Ionisierungswahrscheinlichkeit des Gases A bezogen auf Helium
E	Nominelle Empfindlichkeit des Spektrometers; sie wird durch das Verhältnis aus dem Partialstromsignal der Masselinie 4 von Helium zu dem absoluten Helium-Partialdruck ermittelt in [A/mbar]
p_{tot}	Absoluter Druck im Massenspektrometer in [mbar]
$p_{partial}$	Partialdruck eines Gases

4.4 Messung der Konzentration an 2,4,6-Cl₃Ph in der Gasphase

In den Experimenten, in denen 2,4,6-Trichlorphenol gasförmig durch die Flugasche geleitet wurde, wurden die Konzentrationen in der Gasphase aus dem Gehalt an 2,4,6-Cl₃Ph in der Dichlormethan-Waschflasche ermittelt (Kap. 3.4). Der Zusammenhang zwischen der Gasphasenkonzentration an 2,4,6-Cl₃Ph (10 % O₂/90 % N₂; Gasfluß von 80 ml/min) und der Temperatur des Vorratsgefäßes ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die Daten stellen Mittelwerte mehrerer Meßwerte dar, wobei die Standardabweichung ca. 20 % beträgt.

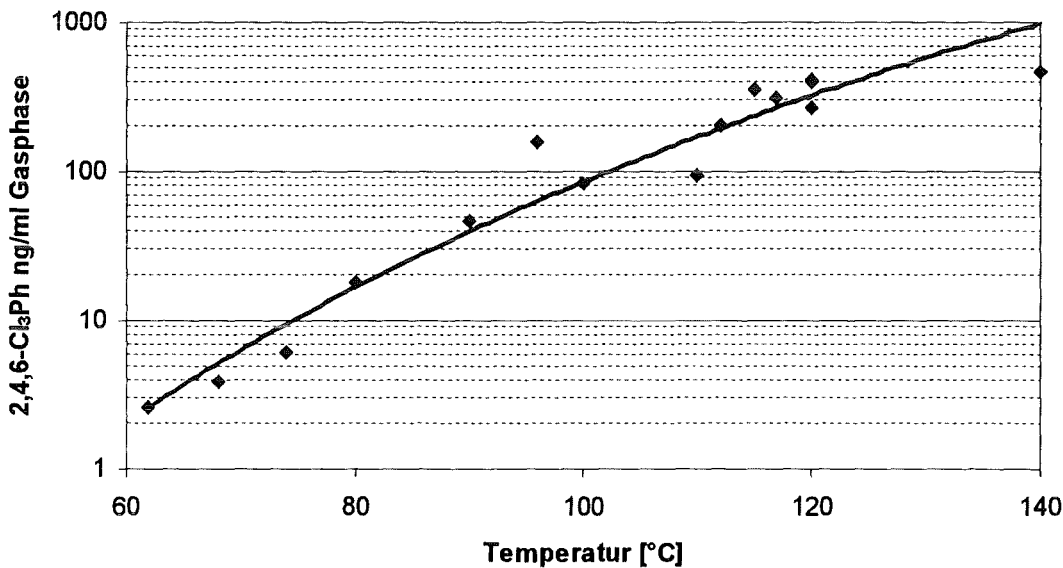


Abb. 4.1 Abhängigkeit der Gasphasenkonzentration an 2,4,6-Cl₃Ph von der Temperatur des Vorratsgefäßes

4.5 Fehlerrechnung

Die ermittelten Konzentrationswerte der untersuchten Verbindungsklassen sind mit unvermeidlichen Fehlern behaftet. Der Gesamtfehler für die Endergebnisse berechnet sich aus den voneinander unabhängigen mittleren Einzelfehlern (S_1, S_2, S_3, \dots) der zu berücksichtigenden Fehlerquellen nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$S = (S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + S_4^2 + \dots)^{1/2}$$

Der Fehler bei der Einwaage der verschiedenen Substanzen zur Herstellung der Modellmischungen und der Mengen an Flugasche bzw. Modellflugasche für die thermischen Experimente bzw. für die anschließende Extraktion beträgt jeweils 0,5 %, wodurch sich für die Probenvorbereitung ein Gesamtfehler von maximal 1,3 % errechnet.

Während der thermischen Behandlung der Proben in der Reaktionsapparatur führen Temperaturschwankungen in der Probe von 2 °C zu Konzentrationsänderungen der untersuchten Verbindungsklassen von 7 %. Abweichungen in der Reaktionszeit von 1 min bewirken für kurze thermische Behandlungszeiten (< 60 min) Konzentrationsänderungen von 3 % und für lange Reaktionszeiten (1 – 4 h) kleiner als 1 %.

Die Wiederfindung der Substanzen aus der Gasphase beträgt 80 - 95 %. Somit ist die Versuchsdurchführung mit einem Fehler von maximal 22 % behaftet.

Die Konzentrationsungenauigkeit, sowohl der hergestellten, als auch der käuflich erworbenen internen Standards (Wäge- und Verdünnungsfehler) liegt in der Größenordnung von 10 %. Aufgrund der Pipettenungenauigkeit entsteht bei der Zudosierung ein weiterer Fehler von 5 %. Der Fehler aufgrund der Variation in den Eichfaktoren der substanzspezifischen internen Standards liegt bei 10 %. Bei der massenspektrometrischen Messung und der Bestimmung der Flächenwerte bei einem hohen Signal/Rausch-Verhältnis (> 20) wird ein Fehler von jeweils 5 % berechnet. Somit resultiert für den analytischen Teil ein Fehler von 16 %.

Der Gesamtfehler der Endergebnisse setzt sich aus allen Einzelfehlern bei Probenvorbereitung, Versuchsdurchführung und der Routineanalytik zusammen und beläuft sich entsprechend dem Fehlerfortpflanzungsgesetz auf 27 %. Die größte Unsicherheit der Endergebnisse ist bei der Durchführung der thermischen Experimente zu erwarten.

Der Fehler der Flächenwerte nimmt mit sinkender Konzentration aufgrund sinkendem Signal/Rausch-Verhältnis zu. Für die gemischtmarkierten $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF lagen die niederchlorierten Isomere bei kurzen Reaktionszeiten und niedrigen Reaktionstemperaturen oft im Bereich der Nachweisgrenze (<1 ng/g Modellflugasche). Hier kann der Fehler für den Flächenwert mehr als 50 % betragen, wodurch ein Gesamtfehler höher als 70 % resultieren kann. Trotz dieser hohen Unsicherheit wurden in den verschiedenen Versuchsreihen keine Ausreißer der Gesamtkonzentration einer Verbindungsklasse aus dem erwarteten Trend beobachtet. Da der Mengenanteil der an der Nachweisgrenze gebildeten Isomere an der Gesamtmenge der jeweiligen Chlorhomologengruppe unter den genannten Reaktions-

bedingungen kleiner als 10 % ist, hat diese hohe Unsicherheit keinen grundlegenden Einfluß auf die Schlußfolgerungen.

Für Versuche, in denen interne ^{13}C -markierte Standards verwendet wurden, ist der Fehler bei der Abweichung in den Eichfaktoren um den Faktor 2 kleiner, woraus ein geringerer analytischer Fehler (14 %) resultiert. Damit ergibt sich hier ein Gesamtfehler von 25 %.

5 Ergebnisse und Diskussion

Zielsetzung dieser Arbeit war, die *De-Novo-Synthese* von PCDD/F weiter zu untersuchen. PCDD/F können hierbei entweder direkt aus Kohlenstoff *de-novo* oder schrittweise durch Kondensation von zwei aromatischen Sechsringstrukturen gebildet werden. Zur Unterscheidung zwischen diesen beiden Wegen eignen sich Experimente mit Flugasche oder Modellflugasche, die ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff in definierten Anteilen enthält. Falls aromatische C_6 -Vorläuferverbindungen zu PCDD und PCDF reagieren, sollten neben einheitlichen $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F, d.h. PCDD/F die entweder vollständig aus ^{12}C - oder ^{13}C -Atomen aufgebaut sind, auch $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F entstehen, bei denen ein Benzolring vollständig aus ^{12}C -Atomen besteht, während der andere Ring aus ^{13}C -Atomen aufgebaut ist.

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung von Flugaschen und Inhomogenität verschiedener Chargen eignen sich für mechanistische Studien besser Modellmischungen, deren Zusammensetzung genau definiert ist.

Bei vorgegebenem $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopenverhältnis lassen sich Schlußfolgerungen auf die Gewichtung der beiden genannten Reaktionswege ziehen:

- i direkte Herauslösung des Kohlenstoffgrundgerüsts für die PCDD/F-Bildung verglichen mit
- ii Kondensation von aus Kohlenstoff gebildeten aromatischen C_6 -Verbindungen zu PCDD/F.

Da die Reaktionsparameter Temperatur, Reaktionszeit und Katalysatorkonzentration einen großen Einfluß auf die Bildung der PCDD/F in Müllverbrennungsanlagen haben, wurde ihre Bedeutung für das Verhältnis der beiden konkurrierenden Bildungswege untersucht.

Um die Rolle der Chlorphenole bei der Bildung von PCDD/F zu erforschen, wurden thermische Versuche mit Flugaschen und Modellflugaschen durchgeführt und der Einfluß der Dotierungstechnik auf den Umsatz von 2,4,6- Cl_3Ph in PCDD/F ermittelt.

Neben der Bildung von PCDD/F aus Trichlorphenol wurden die PCBz erfaßt und durch online-Messung der oxidative Abbau des Trichlorphenols zu CO und CO_2 untersucht.

5.1 Bildung von polychlorierten organischen Verbindungen aus ^{12}C - und ^{13}C -markiertem Kohlenstoff auf Modellflugasche

Die thermischen Versuche wurden mit ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff der Firma Cambridge Isotope Laboratories (Kap. 8.2) durchgeführt. Wie in Kap. 3.2 beschrieben, werden beide Kohlenstoffisotope nach gleichen Synthesevorschriften hergestellt. Damit ist sichergestellt, daß physikalische Eigenschaften, wie z.B. Oberflächengröße und Beschaffenheit - die das chemische Verhalten des Kohlenstoffs stark beeinflussen können - nicht signifikant voneinander abweichen können. Gleiche Prozeßführung sollte auch zu ähnlichen Verunreinigungen durch Katalysatorreste führen. Mittels BET-Messungen konnte gezeigt

werden, daß beide Kohlenstoffisotope ähnliche Oberflächen besitzen. Die Oberfläche der ^{13}C -Kohlenstoffprobe ist um 18 % größer als die der ^{12}C -Kohlenstoffprobe.

Unterschiedliche Reaktivitäten des Kohlenstoffs in Versuchen mit Modellflugaschen, dotiert mit ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff, würden zu verschiedenen Verhältnissen an $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -PCPh und -PCBz (Zwischen- und Endprodukte) sowie $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F (Endprodukte) führen, und so ein schwer interpretierbares Verhältnis an $^{12}\text{C}_{12}$ -, $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F liefern.

5.1.1 Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugasche dotiert mit ^{12}C - bzw. ^{13}C -markiertem Kohlenstoff

Zur Überprüfung des Potentials dieses amorphen Kohlenstoffs zur Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F wurden thermische Versuche mit Modellflugaschen, dotiert mit jeweils nur einem Kohlenstoffisotop ^{12}C - bzw. ^{13}C -Kohlenstoff, durchgeführt. Hierzu wurden MFA-A und MFA-B jeweils 2 Stunden in synthetischer Luft mit einem Fluß von 50 ml/min, die mit 150 mg Wasser/l Luft angereichert war, bei 300 °C erhitzt und die Mengen an gebildeten PCPh, PCBz und PCDD/F bestimmt. Die in den folgenden Tabellen und Diagrammen dargestellten Werte stellen immer die Summe der auf dem Feststoff- und in der Waschflasche (Gasphase) erhaltenen Konzentrationen dar. Die Konzentrationen der einzelnen Chlorhomologengruppen der untersuchten Produktklassen sind in Tab. 8.1 des Anhangs aufgeführt. Die Gesamtkonzentrationen dieser Verbindungsklassen beider Experimente sind in Tab. 5.1-1 gegenübergestellt.

Tab. 5.1-1 Konzentrationen [ng/g FA] der PCPh, PCBz und PCDD/F nach thermischer Behandlung der MFA-A (^{12}C) und MFA-B (^{13}C), Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

	MFA-A: ^{12}C -Kohlenstoff	MFA-B: ^{13}C -Kohlenstoff
^{12}C -PCPh	585	0
^{12}C -PCBz	112580	6220
^{13}C -PCPh	0	910
^{13}C -PCBz	1230	67360
^{12}C -PCDD	1940	12
^{12}C -PCDF	4310	70
^{13}C -PCDD	2	1600
^{13}C -PCDF	3	4130

Die nur unvollständige Isotopenreinheit des eingesetzten Kohlenstoffs erklärt die Bildung von ^{12}C -Verbindungen im Versuch mit MFA-B (mit ^{13}C -Kohlenstoff dotiert) und von ^{13}C -Verbindungen im Versuch mit MFA-A (mit ^{12}C -Kohlenstoff dotiert). Der höhere Gehalt an ^{12}C (1 %) des ^{13}C -Kohlenstoffpräparates verglichen mit nur 0,05 % ^{13}C im ^{12}C -Kohlenstoffpräparat erklärt die erhöhten Mengen an ^{12}C -Verbindungen, die im Versuch mit MFA-B (^{13}C) gebildet wurden.

Obwohl die Gesamtausbeuten der PCPh und PCBz um bis zu 50 % zwischen den beiden Versuchen schwanken, bleibt das Verteilungsmuster der gebildeten Chlorhomologen

weitgehend konstant. Die relative Verteilung der PCPh- und PCBz-Konzentrationen auf die Chlorierungsstufen ist in Tab. 5.1-2 gezeigt. Die Mengen an Chlorphenolen und -benzolen steigen kontinuierlich von den Dichlor- bis zu den Pentachlorverbindungen an, wobei das Konzentrationsmaximum der PCPh (Cl_5Ph) stärker als das der PCBz (Cl_5Bz) ausgeprägt ist. Beide Produkte unterscheiden sich in der Verteilung zwischen Feststoff und Gasphase. Während 65 % der Chlorbenzole verdampften und in der Gasphase gefunden wurden, waren es weniger als 10 % für die Chlorphenole. Aufgrund des schwach basischen Charakters des verwendeten Florisils ($\text{pH} = 8,5$) könnte der hohe Anteil der Chlorphenole, der auf der Oberfläche adsorbiert bleibt, durch spezifische Wechselwirkungen zwischen dem basischen Florisil und den sauren Chlorphenolen erklärt werden (vgl. Werte in Tab. 8.1). Dagegen bleiben die Chlorbenzole aufgrund fehlender ähnlicher Wechselwirkungen kaum auf der Oberfläche adsorbiert.

Tab. 5.1-2 Prozentuale Verteilung der einzelnen Chlorierungsstufen der PCPh, PCBz und PCDD/F jeweils bezogen auf die Gesamtkonzentration nach thermischer Behandlung der MFA-A (^{12}C) und MFA-B (^{13}C), Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

		Cl_2	Cl_3	Cl_4	Cl_5	Cl_6	Cl_7	Cl_8
MFA-A	$^{12}\text{C}_6\text{-PCPh}$	3	4	21	72	--	--	--
	$^{12}\text{C}_6\text{-PCBz}$	2	7	25	38	27	--	--
	$^{12}\text{C}_{12}\text{-PCDD}$	n.u.	n.u.	2	15	31	29	22
	$^{12}\text{C}_{12}\text{-PCDF}$	n.u.	n.u.	4	16	35	24	21
MFA-B	$^{13}\text{C}_6\text{-PCPh}$	0	0	14	86	--	--	--
	$^{13}\text{C}_6\text{-PCBz}$	1	6	29	43	21	--	--
	$^{13}\text{C}_{12}\text{-PCDD}$	n.u.	n.u.	4	15	29	36	16
	$^{13}\text{C}_{12}\text{-PCDF}$	n.u.	n.u.	4	14	33	29	20

Aus beiden Kohlenstoffsorten bilden sich die gleichen Chlorphenol- und Chlorbenzol-isomere, wobei in den einzelnen Homologengruppen einige Isomere in höheren Anteilen auftreten. Die Kongenerenmuster für die PCPh und PCBz sind für beide Kohlenstoffisotope sehr ähnlich. Die relative Verteilung der Konzentrationen der einzelnen Isomere, bezogen auf die jeweilige Chlorierungsstufe, ist in Tab. 5.1-3 für $^{12}\text{C}_6\text{-}$ und $^{13}\text{C}_6\text{-PCBz}$ gegenübergestellt. Unter den $^{12}\text{C}_6\text{-}$ Chlorbenzolen dominieren folgende Isomere: 1,3- Cl_2Bz , 1,2,4-, 1,2,3- Cl_3Bz und 1,2,3,5- Cl_4Bz . Bei den $^{13}\text{C}_6\text{-}$ Chlorbenzolen wird, mit Ausnahme der Trichlorbenzole, das gleiche Verteilungsmuster wie bei den $^{12}\text{C}_6\text{-}$ Chlorbenzolen erhalten. Unter den Tetrachlorbenzolen wird 1,2,3,5- Cl_4Bz in geringfügig höherer Konzentration gegenüber den anderen Isomeren gebildet.

Stieglitz et.al. erhielten in Experimenten mit MFA, dotiert mit Aktivkohle, eine dominanter Abstufung³⁶. Neben geringen Mengen an 1,3,5- Cl_3Bz wurden 1,2,3- und 1,2,4- Cl_3Bz ungefähr zu gleichen Anteilen gebildet. Unter den Tetrachlorbenzolen wurde im Gegensatz zu den Ergebnissen hier das 1,2,3,4- Cl_4Bz mit einem Anteil von über 60 % erhalten.

Die beiden Tetrachlorbenzole 1,2,3,5- und 1,2,4,5- Cl_4Bz werden von der GC-Säule nahezu gleichzeitig eluiert, so daß es zu einer Peaküberlappung kommt und eine Integration der einzelnen Flächen nicht mehr möglich ist. Um trotzdem Anhaltspunkte für das Mengenverhältnis der beiden Isomere zu bekommen, erfolgte die Mengenberechnung

beider Isomere zusammen über die Fläche des M-Peaks. Das Verhältnis der beiden Isomere wurde über die Höhe ermittelt.

Während das 1,3-Cl₂Bz das meta-Chlorprodukt (Substituent 1. Ordnung, +M < -I -Effekt) von Monochlorbenzol darstellt, entstehen 1,2,3- und 1,2,4-Cl₃Bz bevorzugt durch ortho- bzw. para-Chlorierung des 1,3-Cl₂Bz. Die Chlorierung dieser Haupttrichlorbenzole erfolgt wieder bevorzugt in meta-Stellung zu den bereits vorhandenen Chlorsubstituenten, wobei 1,2,3,5-Cl₄Bz resultiert. Dies deutet auf einen Zusammenhang zwischen der Substitutionsrichtung und der bereits vorhandenen Anzahl an Chloratomen im Benzolring: ungerade Anzahl an Chloratomen favorisiert meta- und gerade Anzahl an Chloratomen ortho- bzw. para-Chlorierung.

Tab. 5.1-3 Prozentuale Verteilung der gebildeten Chlorbenzolisomere innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung der MFA-A (¹²C) und MFA-B (¹³C), Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

	MFA-A, ¹² C ₆	MFA-B, ¹³ C ₆
1,3-Cl ₂ Bz	77	70
1,4-Cl ₂ Bz	7	11
1,2-Cl ₂ Bz	16	19
1,3,5-Cl ₃ Bz	11	19
1,2,4-Cl ₃ Bz	40	59
1,2,3-Cl ₃ Bz	49	22
1,2,3,5-Cl ₄ Bz	45	45
1,2,4,5-Cl ₄ Bz	29	31
1,2,3,4-Cl ₄ Bz	26	24

Aus dem Chlorierungsmuster der Chlorbenzole läßt sich folgende Reaktionsroute ableiten:

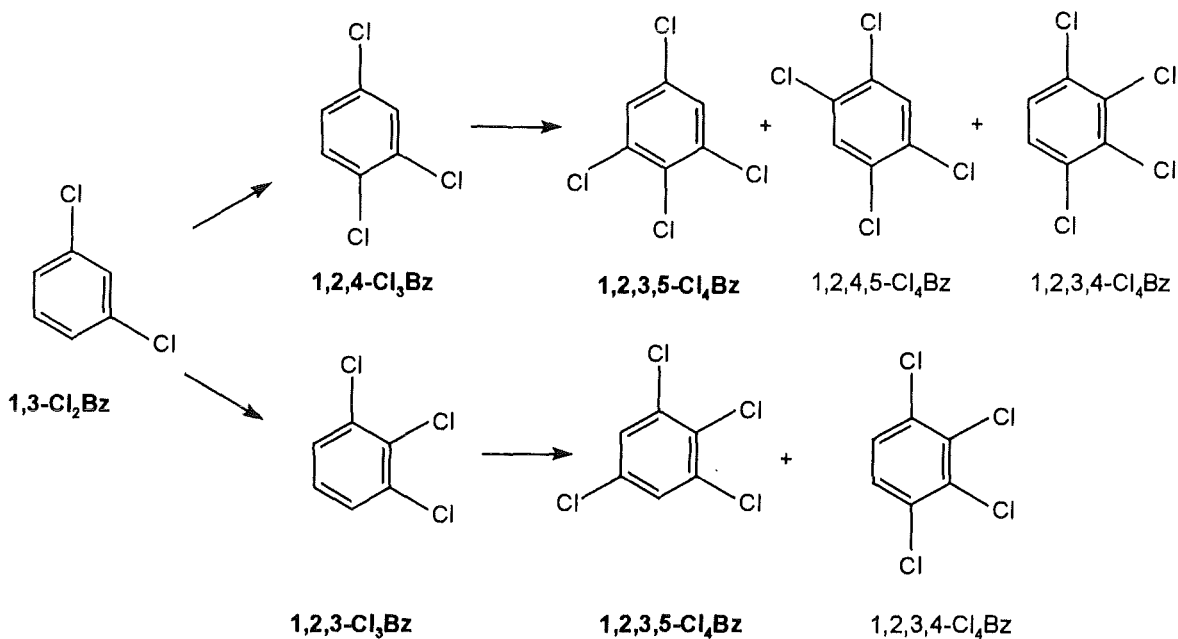


Abb. 5.1-1 Reaktionsschema der Weiterchlorierung von 1,3-Cl₂Bz; die Hauptprodukte sind fett markiert

Andere Autoren sind der Auffassung, daß Chlorbenzole durch ipso-Substitution der Hydroxylgruppe in Chlorphenolen gegen eine Chlorfunktion gebildet werden^{39,66}. In der Tat könnte auch in diesen Experimenten ein Teil der Chlorbenzole aus Chlorphenolen resultieren. Wie später gezeigt wird, hat dieser Reaktionsweg für die PCBz-Bildung aus Kohlenstoff auf Flugaschen nur eine geringe Bedeutung.

Im folgenden Schema sind die Chlorbenzolisomere dargestellt, die durch ipso-Substitution aus den gebildeten Hauptchlorphenolen entstehen können:

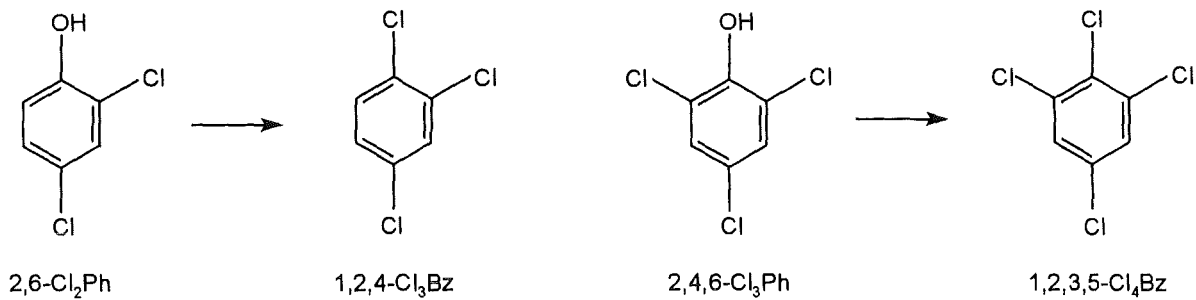
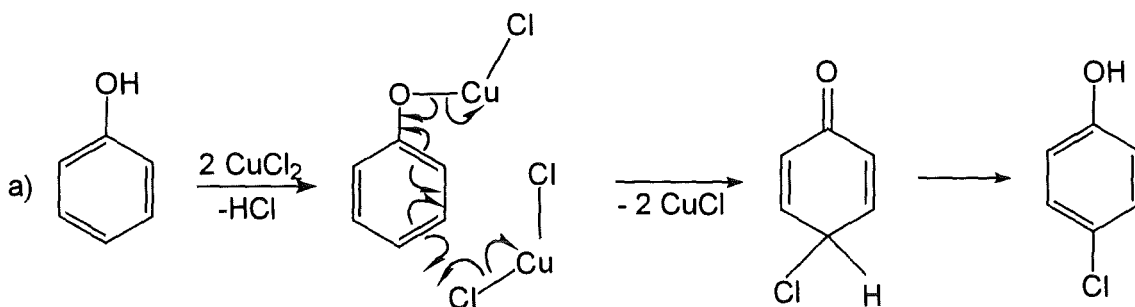


Abb. 5.1-2 Bildung von Chlorbenzolisomeren durch ipso-Substitution der Hydroxylgruppe der überwiegend gebildeten Chlorphenolisomere gegen eine Chlorfunktion

Sowohl bei den ¹²C₆- als auch bei den ¹³C₆-Chlorphenolen wird fast ausschließlich nur ein Isomer pro Chlorierungsstufe gebildet. Hierbei handelt es sich um 2,4/2,5-Cl₂Ph (100 % bezogen auf die Gesamtkonzentration der Cl₂Ph), 2,4,6-Cl₃Ph (100 % bezogen auf Cl₃Ph), 2,3,4,5-Cl₄Ph (5 %) und 2,3,4,6-Cl₄Ph (95 % bezogen auf Cl₄Ph). Da neben 2,4,6-Cl₃Ph keine weiteren Trichlorphenolisomere gefunden wurden, läßt sich ableiten, daß 2,3,4,5-Cl₄Ph wahrscheinlich durch Isomerisierung des 2,3,4,6-Cl₄Ph-Isomers gebildet wurde. Die beiden Dichlorphenole 2,4- und 2,5-Cl₂Ph sind gaschromatographisch (DB-5-Säule) nicht weiter auftrennbar. Da unter den Trichlorphenolen nur das 2,4,6-Cl₃Ph und unter den Tetrachlorphenolen nur das 2,3,4,6-Cl₄Ph gebildet wurde, handelt es sich wahrscheinlich um das 2,4-Cl₂Ph-Isomer. Das gefundene Chlorierungsmuster läßt sich gut mit einer elektrophilen aromatischen Substitution erklären. Die Chlorierung erfolgt in ortho- oder para-Stellung zur bereits im Chlorphenol bzw. präformierten aromatischen Hydroxyverbindung enthaltenen Hydroxylgruppe (Substituent 1. Ordnung, +M > -I -Effekt). Für die ortho-/para-Chlorierung von Phenol mit CuCl₂ in Lösungsmittel (Dimethylformamid) schlug Kosower folgenden Mechanismus vor^{125,126}:



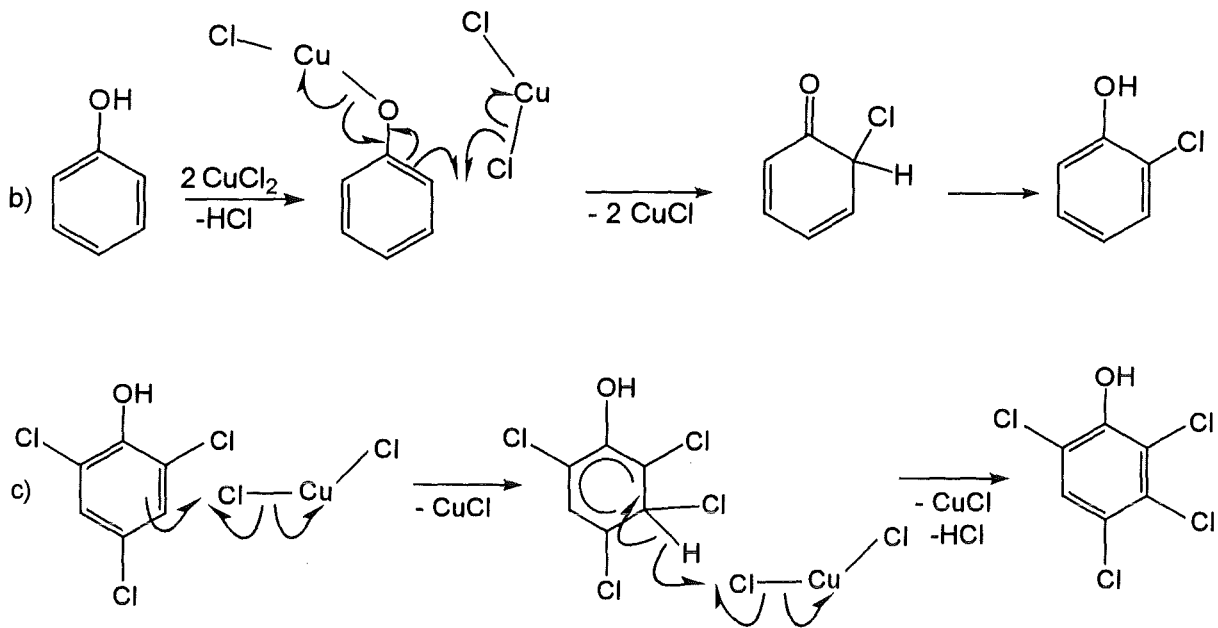


Abb. 5.1-3 a) + b) Chlorierung von Phenol gemäß Kosower unter CuCl_2 -Katalyse nach einem Ligandentransfermechanismus
c) Chlorierung von 2,4,6- Cl_3Ph gemäß Kosower

Durch synchrone Ein-Elektronen-Reduktion zweier $\text{Cu}(\text{II})$ entsteht ein ortho- oder para-Chlorcyclohexadienon, das schnell ins ortho- oder para-Chlorphenol tautomerisiert. Die bevorzugte ortho- und para-Chlorierung von Phenol wurde im Zusammenhang mit der Bildung von Chlorphenolen aus Phenol bzw. 2-Chlorphenol auf Modellflugasche auch von Born und Jiménez Leal und beobachtet^{66,39}. Ebenso stellte Wilhelm in Versuchen mit PAKs als Vorläuferverbindungen für die PCDD/F einen bevorzugten Abbau in ortho- und para-chlorierte Phenole fest¹⁰⁷.

Die Chlorierung des Phenols bleibt auf Modellflugasche nicht auf der Stufe des 2,4,6- Cl_3Ph stehen - vollständig ortho- und para-chlorierten Phenols - sondern läuft in hohem Maße weiter bis zum Pentachlorphenol. Die Chlorierung des 2,4,6- Cl_3Ph in den beiden meta-Stellungen sollte analog dem Mechanismus für die ortho- und para-Chlorierung erfolgen. Der in Abb. 5.1-3 c) illustrierte Mechanismus verdeutlicht dies. Da hier die Ketoform des Phenols nicht ausgebildet werden kann, scheint ein konzertierter Mechanismus wenig wahrscheinlich. Ähnlich dürfte die Chlorierung der aromatischen Strukturen ohne funktionelle Gruppe in der Aktivkohle erfolgen.

Ähnliche Chlorierungsmuster für Chlorphenole und -benzole wurden auch im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen beobachtet²⁹.

Während die PCPh- und PCBz-Ausbeuten zwischen den beiden Versuchen stark schwanken, ist der Umsatz beider Kohlenstoffisotope zu PCDD/F nahezu identisch. Die molare Ausbeute an $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD/F für MFA-A ist 0,0057 % und die an $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F für MFA-B 0,0054 %.

Für die PCDD/F ist die relative Verteilung der Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsgrade in Tab. 5.1-2 gezeigt. Für beide Kohlenstoffisotope werden hexa- und heptachlorierte PCDD/F in den höchsten Konzentrationen gebildet.

Die isomerenspezifische Auswertung zeigt deutlich, daß die PCDD/F-Isomerenmuster beider Kohlenstoffisotope sehr ähnlich sind. Weiterhin decken sie sich mit Mustern, die aus Restkohlenstoff auf Flugaschen bekannt sind. Die Isomerenmuster von PCDD/F aus nativem Kohlenstoff (natürliche Kohlenstoff der Flugaschen von MVA) und ^{13}C -markiertem Kohlenstoff werden in Kap. 5.1.7 gegenübergestellt. Hier werden exemplarisch für die PCDD die Isomerenmuster von $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DD}$ und $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DD}$ (Abb. 5.1-4) und für die PCDF die Isomerenmuster von $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DF}$ und $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DF}$ (Abb. 5.1-5) herausgegriffen.

Bis auf wenige Ausnahmen (1,2,3,8,9- Cl_5DD , 1,2,3,4,8,9- und 2,3,4,6,7,8- Cl_6DF) ist die relative Verteilung für beide Kohlenstoffisotope vergleichbar. Wie im Falle der willkürlich gewählten Chlorierungsstufen Pentachlordibenzodioxin und Hexachlordibenzofuran wurden auch für die anderen Chlorhomologengruppen der PCDD und PCDF ähnliche Isomerenmuster für beide Kohlenstoffisotope erhalten.

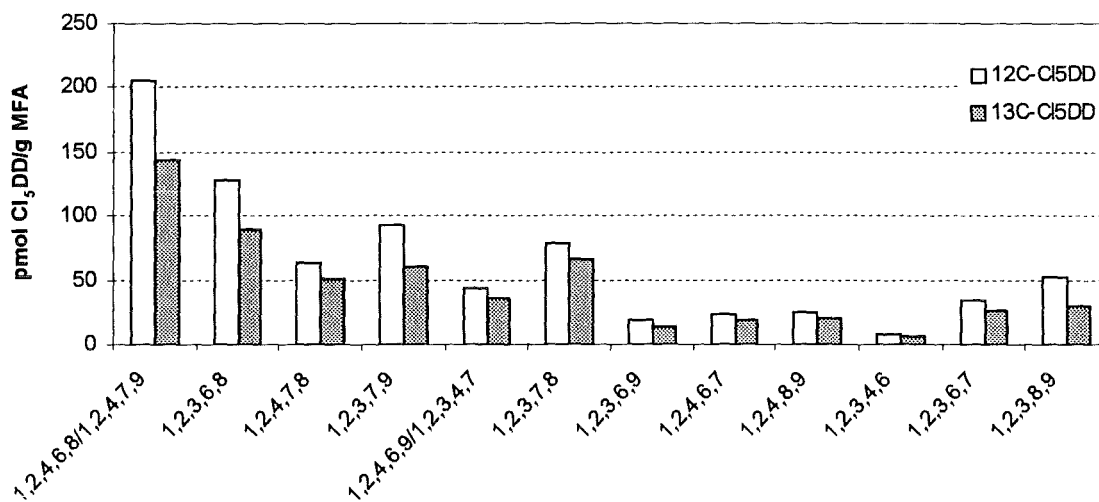


Abb. 5.1-4 Konzentrationen [pmol/g MFA] der $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DD}$ - und $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DD}$ -Isomeren

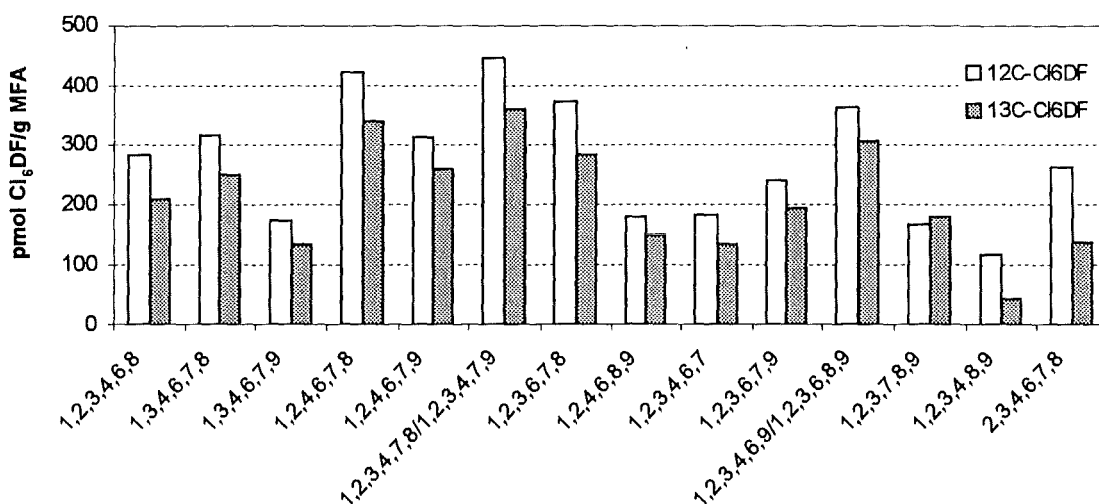


Abb. 5.1-5 Konzentrationen [pmol/g MFA] der $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DF}$ - und $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DF}$ -Isomeren

Um die Ergebnisse aus den Versuchen mit markiertem Kohlenstoff auf das reale Geschehen auf Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen übertragen zu können, sollte der verwendete Kohlenstoff auch eine ähnliche Produktverteilung wie der Restkohlenstoff liefern. Daß dies in der Tat der Fall ist, zeigt die Verteilung folgender untersuchter Stoffgruppen aus markiertem Kohlenstoff: 0,5 % PCPh, 2 % PCDD, 4,5 % PCDF und 93 % PCBz. Dieses Produktverhältnis wird im allgemeinen auf Flugaschen gefunden⁴⁹.

All diese Ergebnisse deuten auf eine ähnliche Morphologie und Reaktivität dieser isotonenangereicherten Kohlen verglichen mit Restkohlenstoff von Flugaschen, womit gewährleistet ist, daß sie gute Modelle für die untersuchte Problemstellung darstellen.

5.1.2 Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugasche dotiert mit unterschiedlichen $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopenverhältnissen

Die Ergebnisse der thermischen Versuche mit Modellflugasche, dotiert mit ^{12}C - bzw. ^{13}C -Kohlenstoff, zeigen, daß die Ausbeuten der Vorläuferverbindungen (Zwischen- als auch Endprodukte: PCPh bzw. -PCBz) und auch die der Endprodukte (PCDD/F) aus beiden Kohlenstoffsorten in der gleichen Größenordnung liegen. Mit diesen Versuchen waren die Voraussetzungen für die folgenden Experimente geschaffen, in denen die Modellflugasche mit beiden Kohlenstoffarten in verschiedenen Verhältnissen dotiert wurde.

Im folgenden werden thermische Versuche mit Modellflugasche beschrieben, die mit unterschiedlichen Verhältnissen an ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff dotiert waren. Es wurden $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffverhältnisse von 1:1, 1:2 und 2:1 gewählt. Die Proben wurden bei 300 °C für 2 Stunden in synthetischer Luft, die mit 150 mg Wasser/l Luft angereichert war, behandelt.

Die Konzentrationen der einzelnen Chlorhomologengruppen der PCPh und PCBz sind in Tab. 8.2 und die der PCDD/F in Tab. 8.3 des Anhangs aufgelistet. Die Gesamtkonzentrationen der einzelnen Verbindungsklassen und die molaren Verhältnisse der $^{12}\text{C}_6$ -, $^{13}\text{C}_6$ -PCPh und -PCBz sowie die Konzentrationen der $^{12}\text{C}_{12}$ -, $^{13}\text{C}_{12}$ - und $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt. Die Verhältnisse zwischen den $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -PCPh sowie -PCBz entsprechen relativ gut den eingesetzten Kohlenstoffverhältnissen.

Tab. 5.1-4 Konzentrationen [ng/g MFA] und molare Verhältnisse der $^{12}\text{C}_6$ - zu $^{13}\text{C}_6$ -PCPh der thermischen Versuche mit Modellflugasche, dotiert mit unterschiedlichen Verhältnissen an ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff

	$^{12}\text{C}:^{13}\text{C}$	$^{12}\text{C}_6$ -PCPh	$^{13}\text{C}_6$ -PCPh	Σ PCPh	$^{12}\text{C}_6$ -PCPh : $^{13}\text{C}_6$ -PCPh
MFA - C	1 : 1	757	1026	1783	1 : 1,3
MFA - D	1 : 2	394	800	1194	1 : 2
MFA - E	2 : 1	597	364	961	1,6 : 1

Tab. 5.1-5 Konzentrationen [ng/g MFA] und molare Verhältnisse der $^{12}\text{C}_6$ - zu $^{13}\text{C}_6$ -PCBz der thermischen Versuche mit Modellflugasche, dotiert mit unterschiedlichen Verhältnissen an ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff

	$^{12}\text{C}:^{13}\text{C}$	$^{12}\text{C}_6$ -PCBz	$^{13}\text{C}_6$ -PCBz	Σ PCBz	$^{12}\text{C}_6$ -PCBz : $^{13}\text{C}_6$ -PCBz
MFA - C	1 : 1	21520	22930	44480	1 : 1
MFA - D	1 : 2	31170	76840	108010	1 : 2,4
MFA - E	2 : 1	33520	20560	54080	1,6 : 1

Tab. 5.1-6 Konzentrationen [ng/g MFA] und molare Verteilung [%] der $^{12}\text{C}_{12}$, $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$, $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F der thermischen Versuche mit Modellflugasche, dotiert mit unterschiedlichen Verhältnissen an ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff

	$^{12}\text{C}:^{13}\text{C}$	PCDD				PCDF			
		$^{12}\text{C}_{12}$	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_{12}$	Summe	$^{12}\text{C}_{12}$	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_{12}$	Summe
MFA - C	1 : 1	650	370	870	1890	1670	60	2260	3990
		35 %	19 %	46 %		42 %	1,5 %	56,5 %	
MFA - D	1 : 2	1330	1070	2830	5230	2200	65	6120	8385
		26 %	20 %	54 %		26 %	1 %	73 %	
MFA - E	2 : 1	1390	480	960	2830	3210	60	2320	5590
		49 %	17 %	34 %		57 %	1 %	42 %	

Die Daten in Tab. 5.1-6 zeigen, daß der Anteil der $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD an der Gesamtsumme der PCDD ungefähr 20 % beträgt, während nur ca. 1 % $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF unter den PCDF erhalten wurden. Diese Ergebnisse zeigen einige Aspekte des Bildungsmechanismus der PCDD und PCDF auf. In Abb. 5.1-6 ist ein schematischer Reaktionsweg zu den unterschiedlich kohlenstoffisotopenmarkierten Zwischen- und Endprodukten skizziert.

Aus beiden Kohlenstoffisotopen entstehen *de-novo* chlorierte aromatische C_6 -Verbindungen, wie z.B. Chlorphenole und -benzole. Durch Kondensation dieser C_6 -Verbindungen entstehen PCDD, bei denen beide Ringe entweder aus dem gleichen Kohlenstoffisotop aufgebaut sind oder der eine Ring aus ^{12}C - und der andere Ring aus ^{13}C -Kohlenstoff besteht. Die Bildung von PCDF über diesen Reaktionsweg dagegen ist vernachlässigbar.

Neben diesen Kondensationsreaktionen von PCDD aus Chlorphenolen werden PCDD und PCDF direkt als komplettes „präformiertes“ Kohlenstoffgerüst aus dem Kohlenstoff herausgelöst. Hierbei können nur einheitlich kohlenstoffisotopenmarkierte PCDD und PCDF entstehen, entweder $^{12}\text{C}_{12}$ - oder $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F. Für die PCDD können Dibenzodioxin- und ortho-Hydroxydiphenylether- und für die PCDF Dibenzofuran- und Biphenyl-Strukturen als Zwischenprodukte fungieren. Diese Vorläuferverbindungen zeichnen sich gegenüber den C_6 -Vorläuferverbindungen dadurch aus, daß die Verknüpfung zwischen den beiden C_6 -Ringen – die C-O-C-Bindung und die C-C-Bindung – bereits in der Kohlenstoffmatrix vorhanden ist oder durch den Abbau „freigelegt“ wird.

Die Tatsache, daß 99 % der PCDF aus nur einem Kohlenstoffisotop aufgebaut sind, führt zur Schlußfolgerung, daß die Ausbildung der C-C-Bindung zwischen zwei aromatischen Ringen unter diesen Reaktionsbedingungen nicht signifikant ist.

Hiermit können Ergebnisse von Stieglitz et.al. für die PCDD/F-Bildung aus ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff auf Flugasche bestätigt werden⁴². Des Weiteren kann die Gültigkeit des Reaktionsmechanismus auf Modellmischungen auf Silicat-Basis und unter Kupferkatalyse ausgeweitet werden.

Auch Scholz fand in seinen Untersuchungen über die Bildung polychlorierter Biphenyle (PCB) aus Kohlenstoff auf Modellflugasche keine $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCB; ein weiterer Beweis für die erschwerte Knüpfung einer C-C-Bindung unter diesen Reaktionsbedingungen^{103,104}.

Zusammenfassend erfolgt die Bildung der PCDD und PCDF nach zwei unterschiedlichen Reaktionsrouten. Am Aufbau der PCDD sind sowohl die *direkte De-Novo-Synthese* (vgl.

Seite 53) als auch die Kondensation von Phenylringen beteiligt. Für die PCDF-Bildung spielt nur die direkte Herauslösung des Dibenzofuran-Gerüsts eine Rolle. Die C-C-Bindung in PCDF wird nur in untergeordnetem Maße durch Kupplung zweier Phenylringe ausgebildet.

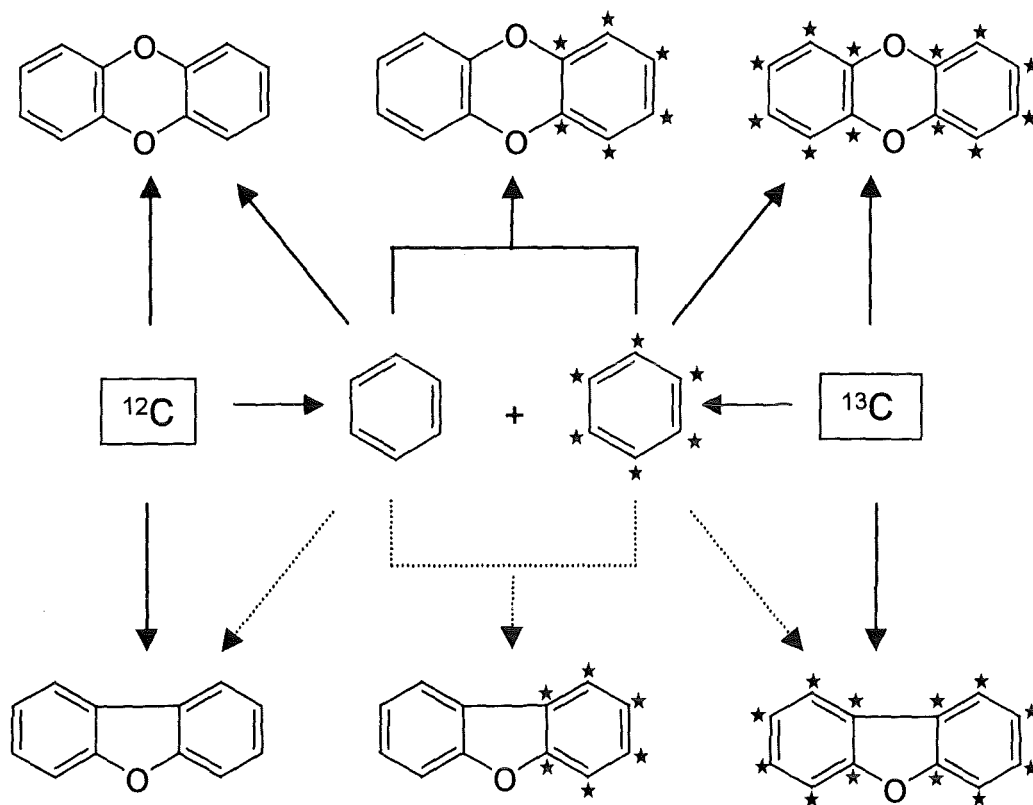


Abb. 5.1-6 Reaktionsschema der $^{12}\text{C}_{12}$ -, $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -, und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F-Bildung aus amorphem ^{12}C - und ^{13}C -markiertem Kohlenstoff;► nicht signifikanter Reaktionsweg
* kennzeichnet Markierung für ^{13}C -Kohlenstoff

Die relative Verteilung der Chlorierungsstufen der einzelnen Produktklassen ist für alle drei Kohlenstoffisotopenmischungen sehr ähnlich. Tabelle 5.1-7 zeigt die Werte im Einzelnen. Wie bereits für die Versuche mit Modellflugasche mit nur einem Kohlenstoffisotop berichtet, ist auch für diese Versuche die Konzentration an Pentachlorphenol unter den Chlorphenolen am höchsten, wobei die Konzentrationen der anderen Chlorierungsstufen kontinuierlich bis zu den Dichlorphenolen abnehmen. Des weiteren wurde die Bildung nur je eines Chlorphenolisomers für jeden Chlorierungsgrad beobachtet.

Für die Chlorbenzole wurden Cl_4Bz und Cl_5Bz in den höchsten Konzentrationen erhalten, wobei ihre Anteile sich in etwa die Waage halten (MFA-C und MFA-E); zum Teil war Cl_5Bz dominanter und die Anteile an Cl_3Bz und Cl_6Bz ausgeglichen (MFA-D).

Tab. 5.1-7 Prozentuale Verteilung der einzelnen Chlorierungsstufen der PCBz, PCPh und PCDD/F jeweils bezogen auf die Gesamtkonzentration nach thermischer Behandlung der MFA-A (^{12}C) und MFA-B (^{13}C), Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

		Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈
MFA-C	$^{12}\text{C}_6$ -PCPh	4	6	18	72	--	--	--
	$^{13}\text{C}_6$ -PCPh	0	0	14	86	--	--	--
	$^{12}\text{C}_6$ -PCBz	7	16	33	32	12	--	--
	$^{13}\text{C}_6$ -PCBz	1	8	35	40	15	--	--
	$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	n.u.	n.u.	3	17	35	28	17
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	n.u.	n.u.	3	15	29	34	20
	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	n.u.	n.u.	3	11	30	32	25
	$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	n.u.	n.u.	6	20	38	23	14
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	n.u.	n.u.	5	17	35	27	16
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	n.u.	n.u.	13	25	35	18	9	
MFA-D	$^{12}\text{C}_6$ -PCPh	3	14	19	64	--	--	--
	$^{13}\text{C}_6$ -PCPh	0	2	21	78	--	--	--
	$^{12}\text{C}_6$ -PCBz	6	11	23	39	22	--	--
	$^{13}\text{C}_6$ -PCBz	0	4	22	44	30	--	--
	$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	n.u.	n.u.	2	17	28	30	23
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	n.u.	n.u.	3	13	23	36	25
	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	n.u.	n.u.	3	8	28	30	31
	$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	n.u.	n.u.	5	18	34	23	19
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	n.u.	n.u.	5	16	25	32	22
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	n.u.	n.u.	10	22	37	20	11	
MFA-E	$^{12}\text{C}_6$ -PCPh	2	19	15	64	--	--	--
	$^{13}\text{C}_6$ -PCPh	0	0	14	86	--	--	--
	$^{12}\text{C}_6$ -PCBz	7	17	35	33	9	--	--
	$^{13}\text{C}_6$ -PCBz	1	8	37	44	11	--	--
	$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	n.u.	n.u.	1	8	23	31	38
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	n.u.	n.u.	1	7	23	41	28
	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	n.u.	n.u.	1	3	16	28	52
	$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	n.u.	n.u.	3	10	27	25	34
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	n.u.	n.u.	2	9	25	29	35
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	n.u.	n.u.	8	18	28	24	22	

Wie bereits für MFA-A und MFA-B beobachtet, werden unter den Chlorbenzolen einige Isomere bevorzugt gebildet. Für alle drei Mischungen und für beide Kohlenstoffisotope wurde das gleiche Isomerenmuster (Tab. 5.1-8) erhalten. Auch hier wurde wieder unter den

$^{12}\text{C}_6$ -Trichlorbenzolen das 1,2,3- und unter den $^{13}\text{C}_6$ -Trichlorbenzolen das 1,2,4- Cl_3Bz -Isomer bevorzugt gebildet.

Würden die Chlorbenzole ausschließlich aus Chlorphenolen gebildet, so müßten für beide Kohlenstoffisotopen das gleiche Chlorbenzolisomerenmuster erhalten werden, da für $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -Chlorphenole die gleichen Hauptchlorphenolisomere gefunden wurden.

Tab. 5.1-8 Prozentuale Verteilung der gebildeten Chlorbenzolisomere innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung der MFA-C, -D und -E Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

	MFA-C		MFA-D		MFA-E	
	$^{12}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_6$	$^{12}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_6$	$^{12}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_6$
1,3- Cl_2Bz	74	57	75	64	75	100
1,4- Cl_2Bz	7	0	10	36	7	0
1,2- Cl_2Bz	19	43	15	0	18	0
1,3,5- Cl_3Bz	11	18	10	17	10	18
1,2,4- Cl_3Bz	41	61	33	60	37	62
1,2,3- Cl_3Bz	48	21	58	23	53	21
1,2,3,5- Cl_4Bz	44	46	39	43	43	45
1,2,4,5- Cl_4Bz	28	30	28	30	30	32
1,2,3,4- Cl_4Bz	28	24	33	27	27	23

Geht man davon aus, daß aromatische C_6 -Ringe, d.h. Chlorphenole bzw. Chlorbenzole nach statistischen Gesichtspunkten zu PCDD/F kondensieren, gemäß den Regeln der Wahrscheinlichkeit, so sollte die Verteilung der $^{12}\text{C}_{12}$, $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F (in %), die durch Kondensation dieser C_6 -Aromaten entstehen, den $^{12}\text{C}_{12} : ^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6 : ^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F-Verhältnissen entsprechen, die in Tab. 5.1-9 dargestellt sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde ein $^{12}\text{C}_6$ -Ring mit A und ein $^{13}\text{C}_6$ -Ring mit B abgekürzt. Für die Mischung mit doppelter Konzentration an ^{13}C -Kohlenstoff (und damit $^{13}\text{C}_6$ -Verbindungen) verglichen mit ^{12}C -Kohlenstoff (und damit $^{12}\text{C}_6$ -Verbindungen), bzw. umgekehrt, wurde die doppelte Konzentration an A bzw. B mit AA' bzw. BB' bezeichnet.

Die Kombinationen AB und BA oder AA' und AA etc. sind nicht unterscheidbar, d.h. es gibt nur drei verschiedene Kondensationsprodukte, so daß die in der rechten Spalte der Tab. 5.1-9 aufgeführten $^{12}\text{C}_{12} : ^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6 : ^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F-Verhältnisse resultieren.

Tab. 5.1-9 Statistische Verteilung der $^{12}\text{C}_{12}$, $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F [%], die durch Kondensation von Phenylringen entstehen

$^{12}\text{C}_6 : ^{13}\text{C}_6$	Kondensationsprodukte	$^{12}\text{C}_{12} : ^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6 : ^{13}\text{C}_{12}$
1 : 1	AA AB BA BB	25 : 50 : 25
1 : 2	AA AB AB' BA B'A BB B'B BB' B'B'	11,11 : 44,44 : 44,44
2 : 1	AA A'A AA' A'A' AB A'B BA BA' BB	44,44 : 44,44 : 11,11

Um diese statistischen Kombinationsmöglichkeiten auf die Kondensationen von $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -Chlorphenolen und -benzolen übertragen zu können, müssen einige Annahmen gemacht werden:

- i homogene Verteilung beider Kohlenstoffisotopen, sowie der daraus entstehenden Vorläuferverbindungen in der Reaktionsmischung
- ii die Ausbeuten aromatischer C_6 -Ringe wie z.B. Chlorphenole und -benzole sollten unabhängig von der Isotopenart des Kohlenstoffs sein
- iii gleiche Reaktivität der $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -Chlorphenole bzw. $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -Chlorbenzole
- iv die aromatischen C_6 -Ringe dürfen ausschließlich aus nur einer Isotopensorte -entweder aus ^{12}C - oder ^{13}C -Kohlenstoff - aufgebaut sein.

Eine homogene Verteilung kann durch intensives Vermischen beider Kohlenstoffquellen erreicht werden. Die molaren Ausbeuten an $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -Chlorphenolen und -benzolen entsprechen in den bereits durchgeführten Experimenten (MFA-A bis MFA-E) weitgehend dem eingesetzten Kohlenstoffverhältnis, womit Punkt i erfüllt ist. Die zweite Annahme wird durch die Ergebnisse der Chlorphenole und -benzole (Tab. 5.1-4 und 5.1-5) bestätigt.

Zur Überprüfung der Annahme iv wurden Totalionenchromatogramme (TIC) der Chlorbenzol- und Chlorphenolproben aufgenommen.

In Abb. 5.1-7 ist ein Ausschnitt des Totalionenchromatogramms der Chlorbenzolfraktion des Versuches mit MFA-C ($^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 1:1$) gezeigt.

Da für die Aufnahme von Totalionenchromatogrammen höhere Konzentrationen an Substanzen als für SIM-Messungen erforderlich sind, wird im folgenden der Isotopencluster von Hexachlorbenzol näher betrachtet, da Cl_6Bz unter den untersuchten C_6 -Ringen in den höchsten Konzentrationen gebildet wurde.

Theoretisch können durch Scrambling der beiden Kohlenstoffisotope sieben verschiedene Benzolringe entstehen ($^{12}\text{C}_6$, $^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1$, $^{12}\text{C}_4^{13}\text{C}_2$, $^{12}\text{C}_3^{13}\text{C}_3$, $^{12}\text{C}_2^{13}\text{C}_4$, $^{12}\text{C}_1^{13}\text{C}_5$ und $^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$).

Die Full-Scan-Messung zeigt, daß die gebildeten Benzolringe nur aus einem Kohlenstoffisotop aufgebaut sind, entweder ^{12}C oder ^{13}C . Die Tatsache, daß keine ungeraden Massenzahlen im TIC-Spektrum vorkommen, schließt damit die Bildung von $^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}_1\text{-Cl}_6\text{Bz}$, $^{12}\text{C}_3^{13}\text{C}_3\text{-Cl}_6\text{Bz}$ und $^{12}\text{C}_1^{13}\text{C}_5\text{-Cl}_6\text{Bz}$ aus.

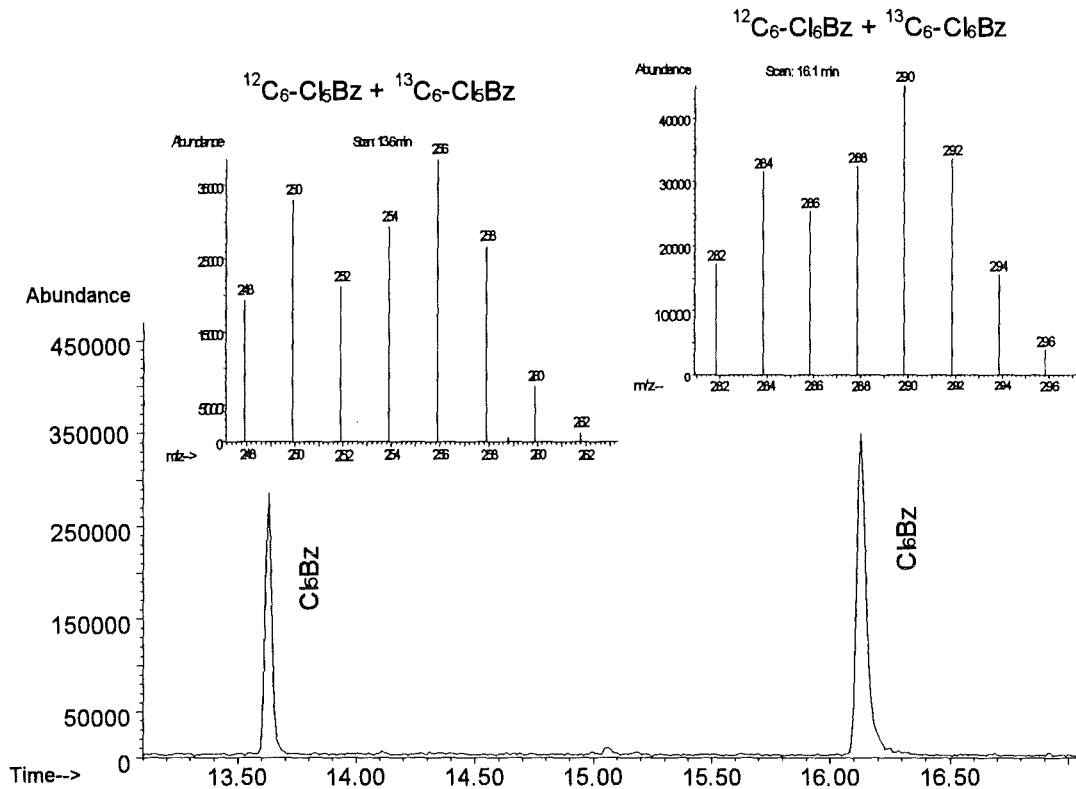


Abb. 5.1-7 Isotopencluster von $^{12}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ und $^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ und $\text{-Cl}_6\text{Bz}$ der MFA-C ($^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 1:1$)
 Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

Im folgenden wird eine mögliche Bildung von $^{12}\text{C}_4^{13}\text{C}_2\text{-Cl}_6\text{Bz}$ und $^{12}\text{C}_2^{13}\text{C}_4\text{-Cl}_6\text{Bz}$ vernachlässigt und nur die Bildung von $^{12}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ und $^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ diskutiert.

Da $^{12}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ und $^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ identische Retentionszeiten besitzen, sind die Isotopencluster beider Verbindungen nicht weiter auftrennbar. Um nachzuweisen, daß kein Scrambling innerhalb der Kohlenstoffringe stattfindet, werden für beide Verbindungen die absoluten Höhen der Signallinien der Isotopencluster gemäß den Intensitätsverhältnissen für Hexachlorbenzol berechnet.

Als Maßstab für die Berechnung des Isotopenclusters für $^{12}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ wird die Höhe des (M+2)-Peaks von $^{12}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ aus der Full-Scan-Messung verwendet. Dieser Peak kann von keinem Peak der anderen möglichen $^{12}\text{C}_x^{13}\text{C}_y\text{-Cl}_6\text{Bz}$ (mit $x+y=6$) überlagert werden. Die Höhe des (M+2)-Peaks von $^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ wird über die Höhe des (M+2)-Peaks von $^{12}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ und dem Mengenverhältnis der beiden Hexachlorbenzole (bekannt aus der SIM-Messung) ermittelt. Die berechneten Höhen der Signallinien der Isotopencluster von $^{12}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ und $^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{Bz}$ sind in Tab. 5.1-10 zusammengefaßt.

Tab. 5.1-10 Berechnete Signallinienhöhen der Isotopencluster von $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ - Cl_6Bz

Peak	Intensitäts- verhältnisse	$^{12}\text{C}_6$ - Cl_6Bz		$^{13}\text{C}_6$ - Cl_6Bz	
		Masse	Abundance	Masse	Abundance
M	52	282	16430	288	20382
M+2	100	284	31600	290	39196
M+4	80	286	25280	292	31357
M+6	34	288	10745	294	13327
M+8	8	290	2530	296	3135
M+10	1	292	320	298	392

Addiert man die in Tab. 5.1-10 berechneten Signallinienhöhen der Isotopencluster für $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ - Cl_6Bz , so sollte nur eine geringe Abweichung von den experimentellen Signallinienhöhen auftreten, wenn es sich um isotoopenreine Kohlenstoffringe handelt. Wie der Vergleich beider Datenreihen in Tab. 5.1-11 zeigt, weichen die experimentellen Werte um max. 8 % von den berechneten Werten ab und liegen damit innerhalb der Meßgenauigkeit.

Tab. 5.1-11 Vergleich der experimentellen und berechneten Isotopencluster von $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ - Cl_6Bz für MFA-C ($^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 1 : 1$)
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

Masse	Abundance experimentell	Σ Abundance: $^{12}\text{C}_6$ - $\text{Cl}_6\text{Bz} + ^{13}\text{C}_6$ - Cl_6Bz
282	17200	16430
284	31600	31600
286	25400	25280
288	32400	31127
290	45200	41726
292	33800	31726
294	15600	13327
296	4200	3135

Die bisherige Betrachtung zeigte, daß der Isotopencluster von Hexachlorbenzol sehr gut mit Phenylringen übereinstimmt, die nur aus einem Kohlenstoffisotop aufgebaut sind, entweder aus ^{12}C - oder ^{13}C -Kohlenstoffatomen.

Ähnliche Rechnungen mit verschiedenen Anteilen an $^{12}\text{C}_4^{13}\text{C}_2$ - Cl_6Bz , $^{12}\text{C}_2^{13}\text{C}_4$ - Cl_6Bz , $^{12}\text{C}_6$ - Cl_6Bz und $^{13}\text{C}_6$ - Cl_6Bz zeigen, daß bereits bei einem Anteil von max. 2 % an $^{12}\text{C}_4^{13}\text{C}_2$ - Cl_6Bz bzw. $^{12}\text{C}_2^{13}\text{C}_4$ - Cl_6Bz die experimentellen Signallinienhöhen um mind. 10 % von den berechneten Höhen abweichen würden.

Die Auswertung des Totalionenchromatogramms der Chlorphenolprobe der MFA-C bestätigt die oben ausgeführten Schlußfolgerungen.

Diese Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die aus Kohlenstoff gebildeten C_6 -Ringe ausschließlich aus ^{12}C - bzw. ^{13}C -Kohlenstoff aufgebaut sind. Daher können die durch Kondensation entstandenen Strukturen ($^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F), als auch die direkt aus der Kohlenstoffmatrix herausgelösten $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F nur die beiden möglichen Ringe, $^{12}\text{C}_6$ oder $^{13}\text{C}_6$, enthalten.

Bisher wurde die Verteilung der $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -PCPh und -PCBz erörtert. Im folgenden wird die Verteilung der unterschiedlich markierten PCDD und PCDF in Abhängigkeit vom eingesetzten Kohlenstoffisotopenverhältnis beschrieben.

Während die $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F ausschließlich durch Kondensation aus $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -PCPh bzw. -PCBz entstehen, können die rein isotopenmarkierten $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F sowohl durch Kondensation zweier Phenylringe entstehen als auch direkt aus dem Kohlenstoff gebildet werden.

Unter der Annahme, daß die $^{12}\text{C}_6$ -PCPh bzw. -PCBz und $^{13}\text{C}_6$ -PCPh bzw. -PCBz ähnliche Reaktivität in der Kondensationsreaktion zu PCDD/F besitzen, sollte entsprechend Tab. 5.1-9 ein bestimmter Prozentsatz der rein kohlenstoffisotopenmarkierten PCDD/F - abhängig vom $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopenverhältnis - Kondensationsprodukte ($^{12}\text{C}_6/^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F) darstellen. Die in Tabelle 5.1-9 aufgeführten Produktverhältnisse für die PCDD/F würden resultieren, wenn die erhaltenen PCDD/F nur durch Kondensation von zwei aromatischen C_6 -Vorläufersubstanzen entstehen würden. Die experimentell erhaltenen Konzentrationswerte für die PCDD/F stellen die Summe aller möglichen Reaktionen mit Kohlenstoff als primärer PCDD/F-Quelle dar. Durch Subtraktion des entsprechenden Anteils der Kondensationsprodukte - entsprechend Tab. 5.1-9 - von der Gesamtsumme der $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F, resultiert eine Restmenge an $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F, die direkt aus dem Kohlenstoff herausgelösten Produkte. Im folgenden wird dieser Reaktionsweg als *direkte De-Novo-Synthese* bezeichnet, direkt deshalb, weil keine aromatischen C_6 -Verbindungen als Intermediate an der PCDD/F-Bildung beteiligt sind. Diese (aus den experimentellen Daten) *berechneten Werte* für die Konzentrationen der Kondensationsprodukte aus C_6 -Verbindungen und die Konzentrationen der Produkte der *direkten De-Novo-Synthese* sind in Tab. 5.1-12 kursiv dargestellt. Unabhängig vom eingesetzten Kohlenstoffisotopenverhältnis entstehen ungefähr 40 % der PCDD durch Kondensation aus C_6 -Ringern, während nur ca. 2 % der PCDF sukzessive aus zwei aromatischen Ringen aufgebaut werden. Trotz unterschiedlicher absoluter Konzentrationen an PCDD/F wird für alle drei Reaktionsmischungen ein ähnliches Verhältnis der beiden diskutierten Reaktionswege erhalten.

Aus den erhaltenen Daten läßt sich weiter ableiten, daß geringfügige Änderungen der Reaktionsbedingungen, wie z.B. Körnungsgrad, bzw. variierende Oberflächengröße (Fehler beim Verreiben der Edukte und Herstellung der Modellflugasche) und Temperaturschwankungen während der thermischen Behandlung nur einen Einfluß auf die Ausbeuten der Reaktionsprodukte haben, der Reaktionsmechanismus dagegen bleibt unbeeinflusst.

Tab. 5.1-12 Konzentrationen der $^{12}\text{C}_{12}$ -, $^{13}\text{C}_{12}$ - und $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F [pmol/g MFA] der thermischen Versuche mit Modellflugaschen mit unterschiedlichen Kohlenstoffisotopenverhältnissen
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

MFA-C	$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 1 : 1$	$^{12}\text{C}_{12}$	$^{13}\text{C}_{12}$	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$	Summe	
Experiment	PCDD	1600	2070	880	4550	
<i>berechnet</i>	<i>Kondensation</i>	440	440	880	1760	39 %
	<i>De-Novo-Synthese</i>	1160	1630		2790	61 %
Experiment	PCDF	4390	5510	150	10050	
<i>berechnet</i>	<i>Kondensation</i>	75	75	150	300	3 %
	<i>De-Novo-Synthese</i>	4315	5435		9750	97 %

MFA-D	$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 1 : 2$	$^{12}\text{C}_{12}$	$^{13}\text{C}_{12}$	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$	Summe
Experiment	PCDD	3140	6540	2430	12110
berechnet	Kondensation	550	2430	2430	5410 45 %
	De-Novo-Synthese	2590 39 %	4100 61 %		6690 55 %
Experiment	PCDF	5480	14360	170	20010
berechnet	Kondensation	40	170	170	380 2 %
	De-Novo-Synthese	5440 28 %	14190 72 %		19630 98 %

MFA-E	$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 2 : 1$	$^{12}\text{C}_{12}$	$^{13}\text{C}_{12}$	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$	Summe
Experiment	PCDD	3390	2250	1130	6770
berechnet	Kondensation	1130	260	1130	2520 37 %
	De-Novo-Synthese	2260 53 %	1990 47 %		4250 63 %
Experiment	PCDF	8310	5570	160	13880
berechnet	Kondensation	160	40	160	360 3 %
	De-Novo-Synthese	8150 59 %	5530 41 %		13680 97 %

Die direkte De-Novo-Synthese von PCDD/F aus ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff (berechnete Werte in Tab. 5.1-12) sollte zu einem $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD/F/ $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F-Verhältnis führen, das dem eingesetzten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffverhältnis entspricht. Dies wurde auf allen drei Modellflugaschen, unabhängig vom eingesetzten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffverhältnis, gefunden. Mit Ausnahme der PCDD-Bildung des Versuches mit MFA-E ($^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=2:1$) weichen die PCDD/F-Konzentrationen aus der direkten De-Novo-Synthese um 20 % vom theoretischen Verhältnis (Tab. 5.1-9) ab.

Aus dem Anteil der Konzentration an $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD bzw. -PCDF an der Gesamtsumme der PCDD bzw. PCDF lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Ungefähr 40 % der PCDD entstehen durch Kondensationsreaktionen von aromatischen C_6 -Verbindungen wie z.B. Chlorphenole oder -benzole
- Etwa 60 % der PCDD werden direkt als Dibenzodioxin-Struktur aus der Kohlenstoffmatrix herausgelöst ohne die Beteiligung einzelner aromatischer Ringe als Intermediate
- Der dominante Weg für die PCDF-Bildung ist der direkte Abbau aus der Kohlenstoffmatrix, wobei nur Verbindungen in Frage kommen, die bereits als C-C-verbrückte aromatische Strukturen aus der Kohlenstoffmatrix freigesetzt werden – z.B. Dibenzofuran-Strukturen oder Biphenyle, wobei aus letzteren durch Oxidation in ortho-Stellung Dibenzofuran-Verbindungen entstehen können.
- Nur ein kleiner Anteil der PCDF (< 3 %) wird durch Kondensationsreaktionen aus monoaromatischen Verbindungen gebildet. Aufgrund der hohen Bildungsenergie ist die Ausbildung einer C-C-Bindung zwischen zwei aromatischen Ringen unter diesen Reaktionsbedingungen nur bedingt möglich.

Die isotopengemischten $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD können nur auf eine Kondensation von Chlorphenolen oder -benzolen zurückgeführt werden, während unter den $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD ein Teil durch Kondensation von Chlorphenolen und der andere Teil durch direkte Herauslösung der Strukturen aus der Kohlenstoffmatrix entsteht. Die aus der Kondensation - sowohl direkt als auch über die *Smiles-Umlagerung* (vgl. Abb. 2.2-1) -

resultierenden Kondensationsprodukte (Cl_4DD - Cl_8DD) aus den Hauptisomeren der Chlorphenole sind in Tab. 5.1-13 aufgelistet.

Tab. 5.1-13 Theoretische PCDD-Kondensationsprodukte aus den Hauptisomeren der Chlorphenole auf Modellflugasche

PCPh + PCPh	PCDD-Kondensationsprodukte	
2-ClPh + Cl_5Ph	1,2,3,4-	Cl_4DD
2,4- Cl_2Ph + 2,3,4,6- Cl_4Ph	1,2,3,7-; 1,2,3,8-; 1,2,4,7-; 1,2,4,8-	
2,4,6- Cl_3Ph + 2,4,6- Cl_3Ph	1,3,6,8-; 1,3,7,9-	
2,4- Cl_2Ph + Cl_5Ph	1,2,3,4,7-	Cl_5DD
2,4,6- Cl_3Ph + 2,3,4,6- Cl_4Ph	1,2,3,6,8-; 1,2,3,7,9-; 1,2,4,6,8-; 1,2,4,7,9-	
2,4,6- Cl_3Ph + Cl_5Ph	1,2,3,4,6,8-	Cl_6DD
2,3,4,6- Cl_4Ph + 2,3,4,6- Cl_4Ph	1,2,3,6,7,8-; 1,2,3,6,7,9-; 1,2,3,6,8,9- 1,2,3,7,8,9-; 1,2,4,6,8,9-; 1,2,4,6,7,9-	
2,3,4,6- Cl_4Ph + Cl_5Ph	1,2,3,4,6,7,8-; 1,2,3,4,6,7,9-	
Cl_5Ph + Cl_5Ph	1,2,3,4,6,7,8,9-	Cl_8DD

In Tab. 5.1-14 ist die Verteilung aller PCDD-Isomere für die einzelnen Chlorierungsstufen dargestellt. Die Kondensationsprodukte aus den Hauptchlorphenolen (entsprechend Tab. 5.1-13) sind hier fett markiert. Neben diesen Isomeren entstehen eine Reihe weiterer Isomere (sind in Tab. 5.1-14 unterstrichen) in hohen Konzentrationen. Diese Isomere können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- i Isomere, in denen ein Phenylring in alternierenden Positionen chloriert ist, während im anderen Ring die Chlorfunktionen vicinale Positionen besetzen, z.B. 1,3,7,8-, 1,2,6,8- und 1,2,7,9- Cl_4DD
- ii Isomere, in denen ein Phenylring in den Positionen 1, 2 und 3 bzw. 1, 2 und 4 chloriert ist, während im anderen Ring nur ein C-Atom chloriert ist, z.B. 1,2,3,6-, 1,2,3,7-, 1,2,3,8-, 1,2,3,9- Cl_4DD bzw. 1,2,4,6-, 1,2,4,7-, 1,2,4,8- und 1,2,4,9- Cl_4DD .

Da diese Isomere auch unter den isotopengemischten $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD in ähnlichen Konzentrationen vertreten sind wie in den isotoopenreinen $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD, sind sie auch auf eine Kondensation von Phenyleinheiten zurückführbar. Die Hälfte der in Reaktionsweg ii aufgezählten Isomere (1,2,3,7-, 1,2,3,8-, 1,2,4,7- und 1,2,4,8- Cl_4DD) können auch durch Kondensation von 2,4- Cl_2Ph und 2,3,4,6- Cl_4Ph entstehen (Tab. 5.1-13). Bisher wurde nur die Kondensation bereits vollständig ausgebildeter Chlorphenolmoleküle betrachtet, d.h. auf der Kohlenstoffoberfläche adsorbierten Chlorphenolen. Reagiert aber ein Chlorphenol mit einem weiteren „Chlorphenol“, das noch mit der Kohlenstoffmatrix über kovalente C-C-Bindungen verbunden ist, so resultieren weitere Isomere. Dieser Reaktionsweg führt - wie die direkte Kondensation zweier Chlorphenole - sowohl zur Bildung von kohlenstoffisotoopenreinen als auch -gemischten PCDD, abhängig davon ob ein $^{12}\text{C}_6$ -PCPh oder $^{13}\text{C}_6$ -PCPh mit einem $^{12}\text{C}_6$ - oder $^{13}\text{C}_6$ -Phenylring reagiert, der noch mit dem Kohlenstoffgerüst kovalent verbunden ist.

Tab. 5.1-14 Prozentuale Verteilung der PCDD-Isomere innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung der MFA-C ($^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$), Reaktionstemp. 300 °C, Zeit: 2 h

	$^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$		
	$^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_4\text{DD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_4\text{DD}$	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_4\text{DD}$
1,3,6,8	12,0	14,4	20,0
1,3,7,9	6,0	9,9	12,1
1,3,7,8	10,4	14,9	13,9
1,3,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8	9,9	12,7	13,2
1,2,6,8	4,3	4,6	4,6
1,4,7,9	1,6	1,9	1,1
2,3,7,8	4,1	4,4	1,4
1,2,3,7	4,6	6,2	5,9
1,2,3,4/1,2,4,6/1,2,4,9/1,2,3,8	7,7	7,4	9,9
1,2,3,6/1,2,7,9	5,4	8,5	7,8
1,4,6,9/1,2,7,8	15,4	7,9	3,3
1,2,3,9	7,7	1,6	3,2
1,2,6,9	3,8	1,6	0,9
1,2,6,7	4,1	2,3	2,0
1,2,8,9	2,8	1,9	0,6
	$^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DD}$	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_5\text{DD}$
1,2,4,6,8/1,2,4,7,9	25,4	24,7	27,7
1,2,3,6,8	15,4	15,0	19,0
1,2,4,7,8	9,1	9,6	5,4
1,2,3,7,9	11,8	11,7	14,0
1,2,4,6,9/1,2,3,4,7	5,7	6,1	8,7
1,2,3,7,8	10,5	12,4	8,3
1,2,3,6,9	2,5	2,7	1,9
1,2,4,6,7	2,4	3,2	2,7
1,2,4,8,9	3,6	3,5	2,1
1,2,3,4,6	1,2	1,1	2,2
1,2,3,6,7	5,7	4,6	3,5
1,2,3,8,9	6,8	5,4	4,6
	$^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DD}$	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{DD}$
1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9/1,2,3,4,6,8	33,4	34,0	42,5
1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9	33,9	33,6	29,7
1,2,3,4,7,8	7,4	7,4	8,9
1,2,3,6,7,8	9,9	10,5	1,4
1,2,3,4,6,9	1,4	1,3	1,9
1,2,3,7,8,9	8,7	8,5	9,2
1,2,3,4,6,7	5,2	4,9	6,4
	$^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_7\text{DD}$	$^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_7\text{DD}$	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_7\text{DD}$
1,2,3,4,6,7,9	46,9	47,0	45,6
1,2,3,4,6,7,8	53,1	53,0	54,4

Die Bildung der Isomere der Gruppe i kann durch Kondensation von 2,4,6-Cl₃Ph mit einem aromatischen Ring erklärt werden, der noch über zwei C-Atome mit dem Kohlenstoffgerüst verbunden ist. Ein plausibler Reaktionsweg ist beispielhaft für die Bildung von 1,3,7,8-Cl₄DD und 1,2,4,8,9-Cl₅DD in Abb. 5.1-8 veranschaulicht.

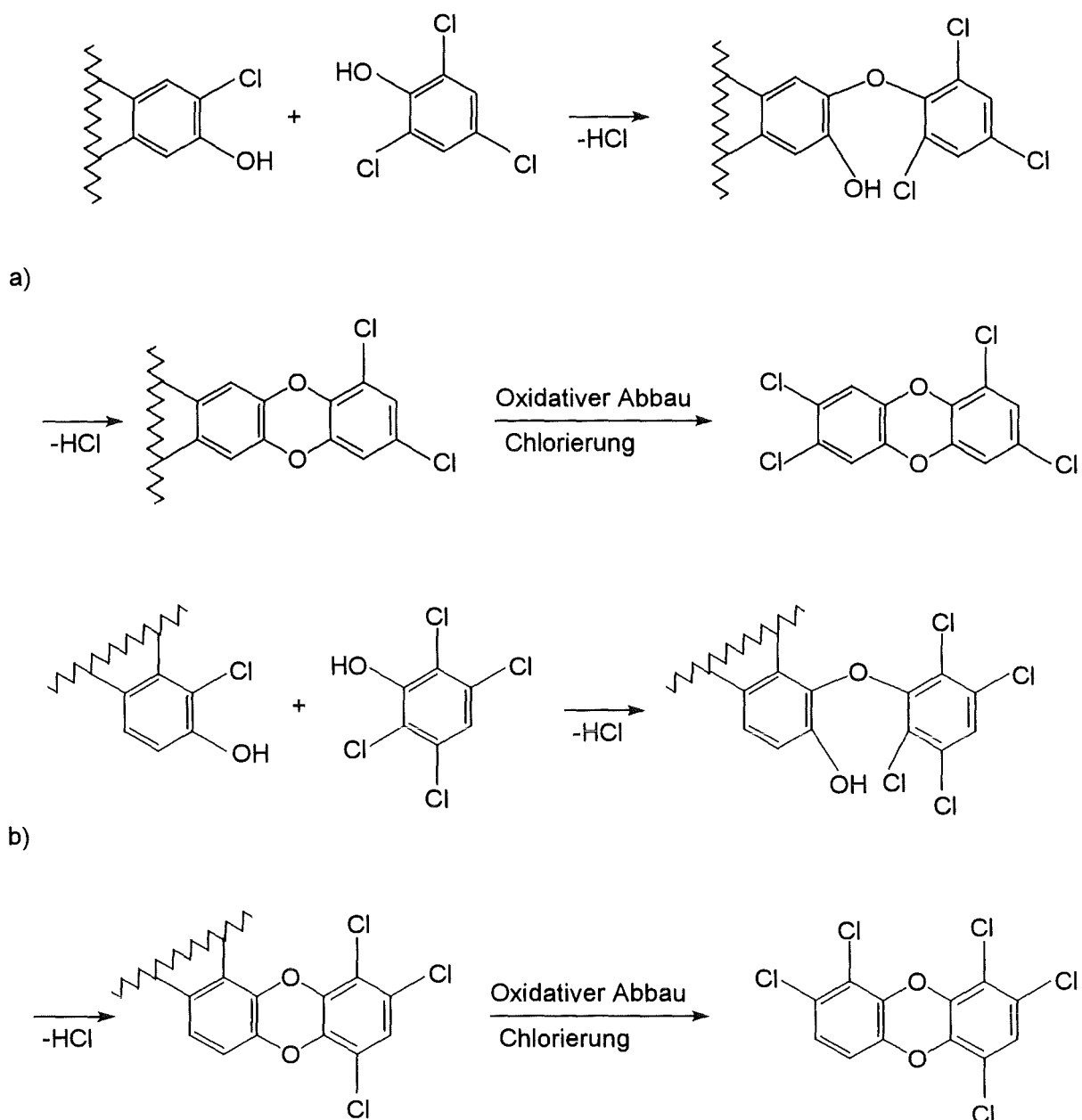


Abb. 5.1-8 a) Bildung von 1,3,7,8-Cl₄DD durch Reaktion von 2,4,6-Cl₃Ph mit einem Phenylring, der noch über zwei C-C-Bindungen mit der Kohlenstoffmatrix verbunden ist
 b) Bildung von 1,2,4,8,9-Cl₅DD durch Reaktion von 2,3,4,6-Cl₄Ph mit einem Phenylring, der noch über zwei C-C-Bindungen mit der Kohlenstoffmatrix verbunden ist
 ~~~~~ = Kohlenstoffmatrix

Die Kondensation des 2,4,6-Trichlorphenols mit einem „Chlorphenol“, das noch mit der Kohlenstoffmatrix über zwei benachbarte C-Atome verbunden ist, liefert eine ortho-Hydroxydiphenyletherstruktur. Eine Chlorierung nach dem Ligandentransfermechanismus kann schließlich zu 1,3,7,8-, 1,2,6,8- oder 1,2,7,9-Cl<sub>4</sub>DD führen. Daß 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph am Aufbau des Tetrachlordibenzodioxins beteiligt ist, läßt sich auch am Isomerenmuster erkennen: in einem Ring sind alternierende Positionen chloriert (vgl. Kondensationsprodukte in Tab. 5.1-13 unter Beteiligung von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph).

Durch analoge Reaktionswege läßt sich die Bildung der Kongenere der Gruppe ii erklären. Hierbei reagiert ein Chlorphenolmolekül, welches nur noch über ein Kohlenstoffatom mit dem Kohlenstoffskelett verbunden ist, mit 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph. Hierbei resultieren: 1,2,3,6-, 1,2,3,7-, 1,2,3,8-, 1,2,3,9-, 1,2,4,6-, 1,2,4,7-, 1,2,4,8- und 1,2,4,9-Cl<sub>4</sub>DD. Auch hier ist aus dem Isomerenmuster zu erkennen, daß 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph am Aufbau der Tetrachlordibenzodioxine beteiligt ist.

Durch Kondensation eines Chlorphenolmoleküls, welches über zwei Kohlenstoffatome mit dem Kohlenstoffgerüst verbunden ist, mit 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph können folgende Kongenere entstehen: 1,2,3,6,7-, 1,2,3,7,8-, 1,2,3,8,9-, 1,2,4,6,7-, 1,2,4,7,8- und 1,2,4,8,9-Cl<sub>5</sub>DD. Die Reaktion eines Chlorphenolmoleküls, welches nur noch über ein Kohlenstoffatom mit dem Kohlenstoffgerüst direkt verbunden ist, mit Pentachlorphenol sollte folgende Kongenere liefern: 1,2,3,4,6- und 1,2,3,4,7-Cl<sub>5</sub>DD.

Im Falle der Hexachlordibenzodioxine kann die Bildung von 1,2,3,4,7,8- und 1,2,3,4,6,7-Cl<sub>6</sub>DD durch Kondensation von Pentachlorphenol und „Chlorphenol“, das über zwei Kohlenstoffatome noch am Kohlenstoffgerüst fixiert ist, erklärt werden.

Mit Hilfe der beiden vorgeschlagenen Reaktionen:

- i Kondensation von auf Kohlenstoff adsorbierten Chlorphenolen
- ii Kondensation eines auf der Kohlenstoffoberfläche adsorbierten Chlorphenols mit einem aromatischen Ring, der noch über C-C-Bindungen mit dem Kohlenstoffgerüst verbunden ist,

kann die Bildung von mehr als 80 % der Cl<sub>4</sub>DD und mehr als 95 % der Isomere der höheren Chlorhomologengruppen erklärt werden. Die übrigen Isomere sind auf Chlorierungen und Dechlorierungen sowie Umlagerungen zurückzuführen.

Prinzipiell ist auch denkbar, daß Chlorphenole mit Chlorbenzolen reagieren, die noch mit dem Kohlenstoffgerüst kovalent verbunden sind. Nach Knüpfung der Etherbindung zur Diphenylether-Verbindung und anschließender Oxidation dieser Verbindung in ortho-Stellung zum bereits vorhandenen Sauerstoffatom zu einem ortho-Hydroxydiphenylether, resultieren die gleichen Strukturen.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden für die PCDF-Isomere nur die Isomere aufgelistet, deren Anteil an der Gesamtsumme des entsprechenden Chlorierungsgrades größer als 4 % ist.

Wie aus Tab. 5.1-15 hervorgeht, werden in allen drei PCDF-Gruppen ähnliche Isomere bevorzugt gebildet.

Aufgrund der geringen Konzentrationen an gemischtmarkierten <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDF, die Aufschluß über mögliche Intermediate geben können, ist die Analyse des Reaktionsmechanismus erschwert.

Auch die <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDF sollten genauso wie die <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDD auf eine Kondensation von aromatischen C<sub>6</sub>-Verbindungen zurückführbar sein. Addink et.al. schlugen für die PCDF-Bildung eine Kondensation von Chlorphenolen und Chlorbenzolen vor<sup>68</sup>.

Durch Übertragung der mechanistischen Überlegungen der PCDD-Bildung durch Kondensation von Chlorphenolen auf die PCDF-Bildung erhält man folgende plausiblen Reaktionsmöglichkeiten:

1. Kondensation von auf Kohlenstoff adsorbierten Chlorphenolen mit Chlorbenzolen oder Chlorphenolen
2. Kondensation von Chlorphenolen mit aromatischen Ringen, die noch Teil der Kohlenstoffmatrix sind.

Wie erwähnt, sind die Konzentrationen der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF sehr gering, so daß hier für eine Abschätzung der Rolle von Chlorbenzolen oder Chlorphenolen am Aufbau der PCDF die Bildung der Hexachlordibenzofurane näher analysiert wird.

In der folgenden Tabelle sind die PCDF-Isomere aufgeführt, deren prozentualer Anteil an der entsprechenden Chlorierungsstufe größer als 4 % ist.

**Tab. 5.1-15** Prozentuale Verteilung der PCDF-Isomere innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung der MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ )  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

|                                 | $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$       |                                           |                                                        |
|---------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
|                                 | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_4\text{DF}$ | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_4\text{DF}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_4\text{DF}$ |
| 1,3,6,8                         | 2,1                                       | 4,3                                       | 2,0                                                    |
| 1,3,7,8                         | 3,7                                       | 5,7                                       | 2,7                                                    |
| <b>1,6,7,8/1,2,3,4</b>          | 3,1                                       | 1,7                                       | <b>16,9</b>                                            |
| <b>1,2,4,7/1,3,6,7</b>          | 3,0                                       | 4,6                                       | <b>6,2</b>                                             |
| 1,2,4,6/1,2,6,8                 | 3,1                                       | 4,1                                       | 4,7                                                    |
| 2,4,6,8/1,2,3,8/1,4,6,7/1,2,3,6 | 5,6                                       | 6,7                                       | 5,5                                                    |
| <b>1,2,4,9</b>                  | 12,1                                      | 9,6                                       | <b>9,7</b>                                             |
| <b>2,4,6,7</b>                  | 11,4                                      | 8,0                                       | <b>6,4</b>                                             |
| <b>2,3,4,7</b>                  | 8,5                                       | 6,7                                       | <b>7,4</b>                                             |
| 2,3,7,8                         | 5,2                                       | 4,2                                       | 1,3                                                    |
| <b>2,3,4,8</b>                  | 5,0                                       | 4,1                                       | <b>3,5</b>                                             |
| <b>2,3,4,6</b>                  | 5,2                                       | 4,2                                       | <b>4,9</b>                                             |
| 2,3,6,7                         | 6,3                                       | 5,4                                       | 3,0                                                    |
| 1,2,8,9                         | 5,2                                       | 4,4                                       | 2,8                                                    |
|                                 | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DF}$ | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DF}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_5\text{DF}$ |
| 1,3,4,6,8                       | 1,8                                       | 3,1                                       | <b>4,0</b>                                             |
| 1,2,4,6,8                       | 2,3                                       | 4,4                                       | <b>5,0</b>                                             |
| 1,2,3,6,8/1,3,4,7,8             | 9,2                                       | 9,6                                       | <b>8,0</b>                                             |
| 1,2,4,7,8                       | 5,8                                       | 6,2                                       | <b>4,6</b>                                             |
| 1,2,4,6,7                       | 2,9                                       | 3,0                                       | <b>7,0</b>                                             |
| 1,2,3,4,6                       | 1,5                                       | 1,5                                       | <b>7,6</b>                                             |
| 2,3,4,6,8                       | 10,3                                      | 8,3                                       | <b>7,7</b>                                             |
| 2,3,4,7,8                       | 10,5                                      | 7,8                                       | <b>7,7</b>                                             |
| 2,3,4,6,7                       | 8,5                                       | 6,4                                       | <b>6,0</b>                                             |
|                                 | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DF}$ | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DF}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{DF}$ |
| 1,2,3,4,6,8                     | 5,4                                       | 6,3                                       | <b>12,7</b>                                            |
| 1,3,4,6,7,8                     | 8,5                                       | 7,8                                       | 7,4                                                    |
| 1,2,4,6,7,8                     | 11,8                                      | 11,4                                      | <b>11,7</b>                                            |
| 1,2,4,6,7,9                     | 8,4                                       | 8,1                                       | 3,7                                                    |
| 1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9         | 11,9                                      | 10,7                                      | <b>17,2</b>                                            |
| 1,2,3,6,7,8                     | 10,4                                      | 9,1                                       | <b>9,5</b>                                             |
| 1,2,3,4,6,7                     | 4,6                                       | 3,7                                       | <b>12,7</b>                                            |
| 1,2,3,6,7,9                     | 6,4                                       | 5,9                                       | 2,4                                                    |
| 1,2,3,7,8,9                     | 4,3                                       | 6,0                                       | 0,8                                                    |
| 2,3,4,6,7,8                     | 7,1                                       | 8,9                                       | <b>8,8</b>                                             |

|                      | $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$       |                                           |                                                        |
|----------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
|                      | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_7\text{DF}$ | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_7\text{DF}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_7\text{DF}$ |
| <b>1,2,3,4,6,7,8</b> | 35,8                                      | 34,1                                      | <b>54,5</b>                                            |
| 1,2,3,4,6,7,9        | 24,4                                      | 24,6                                      | 17,6                                                   |
| 1,2,3,4,6,8,9        | 23,2                                      | 24,1                                      | 15,4                                                   |
| 1,2,3,4,7,8,9        | 16,5                                      | 17,2                                      | 12,5                                                   |

Aufgrund der Vielzahl an gebildeten Chlorbenzolen ist eine große Anzahl an PCDF-Isomeren möglich. Berücksichtigt man für die PCDF-Bildung nur die Kondensation der Hauptchlorphenole mit Chlorbenzolen - die in den höchsten Konzentrationen gebildet wurden - wobei im 1. Reaktionsschritt die Etherbindung durch Abspaltung von HCl und im 2. Reaktionsschritt die C-C-Bindung ebenfalls durch HCl-Abspaltung geknüpft wird (vgl. Abb. 2.2-2), so resultieren die in Tab. 5.1-16 aufgezählten PCDF-Isomere. Die am häufigsten gebildeten Isomere sind fett markiert.

Dadurch daß vereinfachend Diphenylether als Zwischenstufe bei der Kondensation von Chlorphenolen und Chlorbenzolen angenommen wurde, sind die Reaktionsprodukte nach beiden Reaktionswegen 1. und 2. nicht unterscheidbar. Bei der thermischen Behandlung verschiedener chlorierter Diphenylether auf Modellflugasche (300 °C) beobachteten Ross et.al.<sup>100</sup>, daß diese bevorzugt unter H<sub>2</sub>-Abspaltung PCDF liefern. Die HCl-Abspaltung spielte ebenfalls eine bedeutende Rolle, wohingegen eine Cl<sub>2</sub>-Abspaltung kaum auftrat. Da hier mehr als 97 % der Chlorphenole in beiden ortho-Positionen chloriert sind, kommt eine H<sub>2</sub>-Abspaltung nicht in Frage, so daß aus den gebildeten chlorierten Diphenylether als Zwischenstufen eine HCl-Abspaltung am wahrscheinlichsten erscheint.

**Tab. 5.1-16** Theoretische PCDF-Kondensationsprodukte zwischen Hauptchlorbenzolen und den Hauptchlorphenolen auf Modellflugasche

| PCBz + PCPh                                              | PCDF-Kondensationsprodukte                             |                         |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------|
| <b>ClBz + Cl<sub>5</sub>Ph</b>                           | <b>1,2,3,4-</b>                                        | <b>Cl<sub>4</sub>DF</b> |
| <b>1,2,-Cl<sub>2</sub>Bz + 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph</b>  | <b>2,3,4,6-; 1,2,4,6-</b>                              |                         |
| <b>1,3-Cl<sub>2</sub>Bz + 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph</b>   | <b>1,2,4,7-; 1,2,4,9-; 1,6,7,8-; 2,3,4,7-</b>          |                         |
| <b>1,4-Cl<sub>2</sub>Bz + 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph</b>   | <b>2,3,4,8-; 1,2,4,8-</b>                              |                         |
| <b>1,2,3-Cl<sub>3</sub>Bz + 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph</b>   | <b>2,4,6,7-</b>                                        |                         |
| <b>1,2,4-Cl<sub>3</sub>Bz + 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph</b>   | <b>1,2,6,8-; 1,4,6,8-; 2,3,6,8-; 2,4,6,8-</b>          |                         |
| <b>1,2,3,5-Cl<sub>4</sub>Bz + 2,4-Cl<sub>2</sub>Ph</b>   | <b>1,2,3,8-; 1,3,4,8-</b>                              |                         |
| <b>1,2,4,5-Cl<sub>4</sub>Bz + 2,4-Cl<sub>2</sub>Ph</b>   | <b>1,2,4,8-</b>                                        |                         |
| <b>1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>Bz + 2,4-Cl<sub>2</sub>Ph</b>   | <b>2,3,4,8-</b>                                        |                         |
| <b>Cl<sub>5</sub>Bz + 2-Cl<sub>2</sub>Ph</b>             | <b>1,2,3,4-</b>                                        |                         |
| 1,2-Cl <sub>2</sub> Bz + Cl <sub>5</sub> Ph              | 1,2,3,4,9-                                             | <b>Cl<sub>5</sub>DF</b> |
| <b>1,3-Cl<sub>2</sub>Bz + Cl<sub>5</sub>Ph</b>           | <b>1,2,3,4,6-; 1,2,3,4,9-</b>                          |                         |
| 1,4-Cl <sub>2</sub> Bz + Cl <sub>5</sub> Ph              | 1,2,3,4,8-                                             |                         |
| <b>1,2,3-Cl<sub>3</sub>Bz + 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph</b> | <b>2,3,4,6,7-; 1,2,4,6,7-</b>                          |                         |
| <b>1,2,4-Cl<sub>3</sub>Bz + 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph</b> | <b>1,2,4,6,8-; 1,2,4,7,8-; 2,3,4,6,8-; 2,3,4,7,8-;</b> |                         |
|                                                          | <b>1,2,6,7,8-; 1,2,4,6,9-; 1,2,4,8,9-; 1,4,6,7,8-</b>  |                         |
| 1,3,5-Cl <sub>3</sub> Bz + 2,3,4,6-Cl <sub>4</sub> Ph    | 1,2,4,7,9-; 1,3,6,7,8-                                 |                         |
| <b>1,2,3,5-Cl<sub>4</sub>Bz + 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph</b> | <b>1,2,3,6,8-; 1,3,4,6,8-</b>                          |                         |
| <b>1,2,4,5-Cl<sub>4</sub>Bz + 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph</b> | <b>1,2,4,6,8-</b>                                      |                         |
| <b>1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>Bz + 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph</b> | <b>2,3,4,6,8-</b>                                      |                         |
| Cl <sub>5</sub> Bz + 2,4-Cl <sub>2</sub> Ph              | 1,2,3,4,8-                                             |                         |

| PCBz + PCPh                                             | PCDF-Kondensationsprodukte                                                                                                                                                                                                   |                    |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1,2,4-Cl <sub>3</sub> Bz + Cl <sub>5</sub> Ph           | 1,2,3,4,7,8-; 1,2,3,4,6,8-; 1,2,3,4,6,9-; 1,2,3,4,8,9-<br>1,2,3,4,6,7-<br>1,2,3,4,7,9-<br>1,2,3,6,7,8-; 1,2,4,6,7,8-; 1,2,4,6,7,9-; 1,2,3,6,8,9-<br>1,2,4,6,7,8-; 1,2,4,6,8,9-<br>2,3,4,6,7,8-; 1,2,4,6,7,8-<br>1,2,3,4,6,8- | Cl <sub>6</sub> DF |
| 1,2,3-Cl <sub>3</sub> Bz + Cl <sub>5</sub> Ph           |                                                                                                                                                                                                                              |                    |
| 1,3,5-Cl <sub>3</sub> Bz + Cl <sub>5</sub> Ph           |                                                                                                                                                                                                                              |                    |
| 1,2,3,5-Cl <sub>4</sub> Bz + 2,3,4,6-Cl <sub>4</sub> Ph |                                                                                                                                                                                                                              |                    |
| 1,2,4,5-Cl <sub>4</sub> Bz + 2,3,4,6-Cl <sub>4</sub> Ph |                                                                                                                                                                                                                              |                    |
| 1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> Bz + 2,3,4,6-Cl <sub>4</sub> Ph |                                                                                                                                                                                                                              |                    |
| Cl <sub>5</sub> Bz + 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph           | 1,2,3,4,6,8-                                                                                                                                                                                                                 |                    |
| 1,2,3,5-Cl <sub>4</sub> Bz + Cl <sub>5</sub> Ph         | 1,2,3,4,6,7,9-; 1,2,3,4,7,8,9-<br>1,2,3,4,6,8,9-<br>1,2,3,4,6,7,8-<br>1,2,3,4,6,7,8-; 1,2,3,4,6,8,9-                                                                                                                         | Cl <sub>7</sub> DF |
| 1,2,4,5-Cl <sub>4</sub> Bz + Cl <sub>5</sub> Ph         |                                                                                                                                                                                                                              |                    |
| 1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> Bz + Cl <sub>5</sub> Ph         |                                                                                                                                                                                                                              |                    |
| Cl <sub>5</sub> Bz + 2,3,4,6-Cl <sub>4</sub> Ph         |                                                                                                                                                                                                                              |                    |
| Cl <sub>5</sub> Bz + Cl <sub>5</sub> Ph                 | 1,2,3,4,6,7,8,9-                                                                                                                                                                                                             | Cl <sub>8</sub> DF |

Durch Kondensation der Hauptchlorphenole gemäß Sidhu<sup>114</sup> (vgl. Abb. 2.2-3) über Phenoxyradikale und ortho-Hydroxydiphenylether resultieren folgende PCDF-Isomere (die am häufigsten gebildeten Isomere sind fett markiert):

**Tab. 5.1-17** Theoretische PCDF-Kondensationsprodukte aus den Hauptchlorphenolen auf Modellflugasche gemäß dem Mechanismus nach Sidhu

| PCPh + PCPh                                             | PCDF-Kondensationsprodukte                                                                                                                     |                    |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 2-ClPh + Cl <sub>5</sub> Ph                             | 1,2,3,4-<br>1,2,4,7-; 1,2,4,8-; 2,3,4,7-; 2,3,4,8-<br>1,3,6,8-; 2,4,6,8-                                                                       | Cl <sub>4</sub> DF |
| 2,4-Cl <sub>2</sub> Ph + 2,3,4,6-Cl <sub>4</sub> Ph     |                                                                                                                                                |                    |
| 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph + 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph     |                                                                                                                                                |                    |
| 2,4-Cl <sub>2</sub> Ph + Cl <sub>5</sub> Ph             | 1,2,3,4,7-; 1,2,3,4,8-<br>1,2,3,6,8-; 1,2,4,6,8-; 1,3,4,6,8-<br>2,3,4,6,8-; 1,2,4,7,9-; 1,3,6,7,8-                                             | Cl <sub>5</sub> DF |
| 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph + 2,3,4,6-Cl <sub>4</sub> Ph   |                                                                                                                                                |                    |
| 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph + Cl <sub>5</sub> Ph           | 1,2,3,4,6,8-; 1,2,3,4,7,9-<br>1,2,3,6,7,8-; 1,3,4,6,7,8-; 1,2,4,6,7,8-; 2,3,4,6,7,8-<br>1,2,4,6,8,9-; 1,3,4,6,7,9-; 1,2,3,6,8,9-; 1,2,4,6,7,9- | Cl <sub>6</sub> DF |
| 2,3,4,6-Cl <sub>4</sub> Ph + 2,3,4,6-Cl <sub>4</sub> Ph |                                                                                                                                                |                    |
| 2,3,4,6-Cl <sub>4</sub> Ph + Cl <sub>5</sub> Ph         | 1,2,3,4,6,7,8-; 1,2,3,4,6,7,9-; 1,2,3,4,6,8,9-; 1,2,3,4,7,8,9-                                                                                 | Cl <sub>7</sub> DF |
| Cl <sub>5</sub> Ph + Cl <sub>5</sub> Ph                 |                                                                                                                                                |                    |
|                                                         | 1,2,3,4,6,7,8,9-                                                                                                                               | Cl <sub>8</sub> DF |

Auf der SP-2331-Säule wird 2,4,6,8-Cl<sub>4</sub>DF zusammen mit 1,2,3,8-, 1,4,6,7- und 1,2,3,6-Cl<sub>4</sub>DF eluiert, so daß hier über die Menge an 2,4,6,8-Cl<sub>4</sub>DF keine Aussagen gemacht werden kann. Da die Gesamtkonzentration dieser 4 Isomere zusammen als auch die Konzentration an 1,3,6,8-Cl<sub>4</sub>DF sehr gering ist, verläuft die PCDF-Bildung aus Kohlenstoff unwahrscheinlich über den von Sidhu vorgeschlagenen Mechanismus.

Durch Vergleich der möglichen PCDF-Kondensationsprodukte aus PCBz und PCPh (Tab. 5.1-16) bzw. PCPh und PCPh (Tab. 5.1-17) wird folgendes festgestellt:

- Ein Großteil der gebildeten <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDF-Hauptisomere (Tab. 5.1-15) kann durch Kondensation von Chlorphenolen gemäß dem von Sidhu vorgeschlagenen Mechanismus erklärt werden.
- Dagegen können durch die Kondensationsreaktion zwischen Chlorbenzolen und Chlorphenolen über Chlordiphenylether als Zwischenstufe die Bildung aller PCDF-Hauptisomere erklärt werden. Des weiteren stellen die in den höchsten Konzentrationen gebildeten PCDF-Isomere Kondensationsprodukte aus den Chlorbenzolen und –

phenolen dar, die ebenfalls in den höchsten Konzentrationen aus Kohlenstoff erhalten wurden. So sind zum Beispiel folgende Cl<sub>5</sub>DF-Isomere auf eine Kondensation aus Chlorphenolen und Chlorbenzolen zurückführbar: 1,3,4,6,8-, 1,2,3,6,8-, 1,2,4,7,8-, 1,2,4,6,7-, 1,2,3,4,6-, 2,3,4,6,8-, 2,3,4,7,8- und 2,3,4,6,7-Cl<sub>5</sub>DF. Dagegen können nur vier Isomere durch Kondensation aus Chlorphenolen erklärt werden: 1,3,4,6,8-, 1,2,4,6,8-, 1,2,3,6,8- und 2,3,4,6,8-Cl<sub>5</sub>DF.

Dieser Vergleich führt zur Schlußfolgerung, daß für die PCDF-Bildung aus aromatischen C<sub>6</sub>-Verbindungen beide Reaktionswege gleichzeitig stattfinden: Kondensation zwischen Chlorphenolen und Chlorbenzolen als auch die Kondensation nur zwischen Chlorphenolen, wobei in beiden Fällen chlorierte Diphenylether als Zwischenverbindungen auftreten.

Obwohl für die Erklärung der Bildung kohlenstoffisotopengemischter PCDD/F keine Weiterchlorierungen berücksichtigt wurden, konnten die in den höchsten Konzentrationen gebildeten PCDD/F auf Kondensationen der ebenfalls in den höchsten Konzentrationen gefundenen aromatischen C<sub>6</sub>-Verbindungen zurückgeführt werden.

### 5.1.3 Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugasche dotiert mit konstantem $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopenverhältnis in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

In den beiden letzten Kapiteln wurde gezeigt, daß bei thermischer Behandlung der kohlenstoffdotierten Modellflugasche bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und einer Reaktionszeit von 2 Stunden ca. 40 % der PCDD durch Kondensation aromatischer  $\text{C}_6$ -Zwischenverbindungen entstehen, während PCDF fast ausschließlich direkt aus der Kohlenstoffmatrix herausgelöst werden.

Um die Frage zu klären, welchen Einfluß die Temperatur auf diese beiden Reaktionswege - Kondensation von aus Kohlenstoff gebildeten aromatischen  $\text{C}_6$ -Verbindungen und direkte Herauslösung einer bereits vorliegenden aromatischen  $\text{C}_{12}$ -Struktur aus der Kohlenstoffmatrix - hat, wurde der für die *De-Novo-Synthese* relevante Temperaturbereich: 250 - 400 °C untersucht. Diese Versuche wurden mit MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) durchgeführt. Da die Mengen an CO und  $\text{CO}_2$  quantifiziert wurden, wurde als Gasphase 20 %  $\text{O}_2/80\%$  He unter Beimengung von 150 mg Wasser/l Gasmischung verwendet.

Die Gesamtkonzentrationen der PCPh, PCBz und PCDD/F sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. Die Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen sind in Tab. 8.4 und 8.5 des Anhangs aufgelistet.

**Tab. 5.1-18** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh, PCBz und PCDD/F nach thermischer Behandlung der MFA - C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur Reaktionszeit: 2 h

|        | $^{12}\text{C}_6$ -PCPh | $^{13}\text{C}_6$ -PCPh | Summe | $^{12}\text{C}_6$ -PCBz | $^{13}\text{C}_6$ -PCBz | Summe  |
|--------|-------------------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------------------------|--------|
| 250 °C | 1320                    | 2210                    | 3530  | 3710                    | 4770                    | 8480   |
| 300 °C | 460                     | 700                     | 1160  | 13360                   | 15250                   | 28610  |
| 350 °C | 350                     | 280                     | 630   | 43260                   | 50350                   | 93610  |
| 400 °C | 750                     | 180                     | 930   | 59630                   | 71060                   | 130690 |

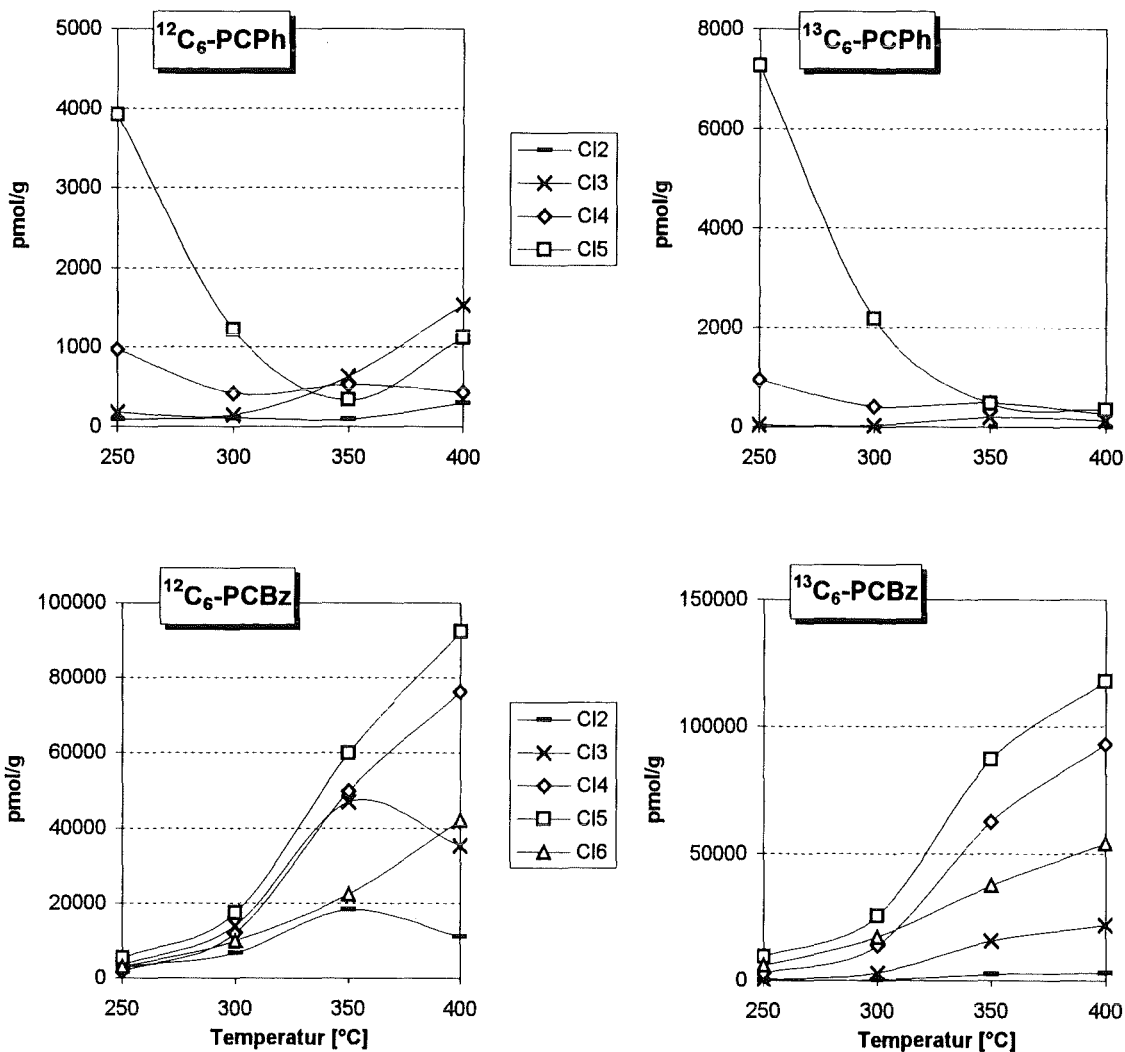
|        | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD | Summe |
|--------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|-------|
| 250 °C | 160                        | 260                        | 120                                     | 540   |
| 300 °C | 680                        | 910                        | 200                                     | 1790  |
| 350 °C | 1500                       | 1810                       | 370                                     | 3680  |
| 400 °C | 150                        | 130                        | 28                                      | 308   |
|        | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF | Summe |
| 250 °C | 280                        | 510                        | 4                                       | 794   |
| 300 °C | 1700                       | 2440                       | 40                                      | 4180  |
| 350 °C | 4850                       | 6230                       | 140                                     | 11220 |
| 400 °C | 1340                       | 1440                       | 30                                      | 2810  |

Die untersuchten Verbindungsklassen aromatische Vorläuferverbindungen und die PCDD/F-Produkte zeigen ein unterschiedliches Bildungsverhalten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Für den Temperaturbereich von 250 - 400 °C ist der Konzentrationsverlauf für die einzelnen Chlorierungsstufen der PCPh und PCBz in Abb. 5.1-9 dargestellt.



Während die PCDD/F ein Bildungsmaximum bei 350 °C aufweisen, zeigen die Chlorphenole und -benzole entgegengesetzte Konzentrationsverläufe. Die Konzentrationen der Chlorphenole nehmen von 250 bis 300 °C drastisch ab. Diese Abnahme ist vor allem auf den Konzentrationsrückgang von Pentachlorphenol (um den Faktor 4) zurückzuführen. Zwischen 300 und 400 °C ist kein eindeutiger Trend erkennbar.

Im gesamten Temperaturbereich wurden die gleichen Chlorphenolisomere erhalten, wie bereits bei den vorausgegangenen Versuchen bei 300 °C (Kap. 5.1.1 und 5.1.2) beschrieben. Während bei 250 °C fast alle Chlorphenole auf der Modellflugasche gefunden wurden, sind es bei 400 °C nur noch 44 %. Auf die Konsequenzen der Konzentrationserniedrigung der Chlorphenole auf der Feststoffphase auf die Bildung von  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F wird später eingegangen.



**Abb. 5.1-9** Konzentrationsverlauf der einzelnen Chlorierungsstufen der PCPh und PCBz nach thermischer Behandlung der MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, Reaktionszeit: 2 h

Die Konzentrationen der Chlorbenzole steigen stetig von 250 bis 400 °C. Mit Ausnahme der Konzentration der  $^{12}\text{C}$ -Di- und -Trichlorbenzole steigen die Konzentrationen der übrigen Chlorhomologengruppen kontinuierlich im gesamten Temperaturbereich.

Sowohl für die  $^{12}\text{C}_6$ - als auch  $^{13}\text{C}_6$ -Chlorbenzole ist das pentachlorierte Isomer das Hauptprodukt (ca. 33 % bei den  $^{12}\text{C}_6$ -Verbindungen und ca. 45 % bei den  $^{13}\text{C}_6$ -Verbindungen). Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen der Chlorbenzole mit der Oberfläche der Modellflugasche und der relativ niedrigen Siedepunkte nehmen die Konzentrationen der Chlorbenzole in der Gasphase stark zu. Während bei 250 °C 90 % der Chlorbenzole auf der Modellflugasche gefunden werden, sammeln sich bei 300 °C bereits die Hälfte und bei 400 °C über 90 % in der Waschflasche. Daher kann die stetige Konzentrationserhöhung auf eine zunehmende Verdampfung der Chlorbenzole zurückgeführt werden. Die Chlorbenzole werden dadurch einer Weiterreaktion zu höher kondensierten Verbindungen und einem oxidativen Abbau entzogen. Die relative Verteilung der Konzentrationen der Chlorkongeneren bezogen auf den jeweiligen Chlorierungsgrad ist in Tab. 5.1-19 aufgelistet. Wie bereits in den vorausgegangenen Versuchen gefunden, wurde unter den Dichlorbenzolen hauptsächlich das 1,3-Cl<sub>2</sub>Bz erhalten. Im Gegensatz zu den bisher erhaltenen Ergebnissen dominiert im gesamten Temperaturbereich (Ausnahme:  $^{12}\text{C}_6$ -Cl<sub>3</sub>Bz bei 350 °C) das 1,2,4-Cl<sub>3</sub>Bz unter den Trichlorbenzolen. Für die Erklärung dieses Isomerenmusters gilt das bereits in Kap. 5.1.1 Gesagte.

**Tab. 5.1-19** Prozentuale Verteilung der gebildeten Chlorbenzolisomere innerhalb der Homologen-  
gruppen nach thermischer Behandlung der MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von  
der Reaktionstemperatur, Reaktionszeit: 2 h

|                            | 250 °C            |                   | 300 °C            |                   | 350 °C            |                   | 400 °C            |                   |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                            | $^{12}\text{C}_6$ | $^{13}\text{C}_6$ | $^{12}\text{C}_6$ | $^{13}\text{C}_6$ | $^{12}\text{C}_6$ | $^{13}\text{C}_6$ | $^{12}\text{C}_6$ | $^{13}\text{C}_6$ |
| 1,3-Cl <sub>2</sub> Bz     | 69                | 0                 | 81                | 100               | 76                | 44                | 65                | 39                |
| 1,4-Cl <sub>2</sub> Bz     | 22                | 0                 | 11                | 0                 | 6                 | 32                | 11                | 30                |
| 1,2-Cl <sub>2</sub> Bz     | 8                 | 0                 | 8                 | 0                 | 18                | 24                | 24                | 31                |
| 1,3,5-Cl <sub>3</sub> Bz   | 1                 | 7                 | 4                 | 13                | 6                 | 21                | 10                | 17                |
| 1,2,4-Cl <sub>3</sub> Bz   | 93                | 69                | 57                | 59                | 26                | 60                | 49                | 59                |
| 1,2,3-Cl <sub>3</sub> Bz   | 6                 | 24                | 39                | 28                | 68                | 20                | 41                | 24                |
| 1,2,3,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 45                | 46                | 42                | 46                | 40                | 42                | 41                | 41                |
| 1,2,4,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 33                | 37                | 24                | 27                | 32                | 34                | 33                | 34                |
| 1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> Bz | 22                | 17                | 34                | 27                | 28                | 24                | 26                | 25                |

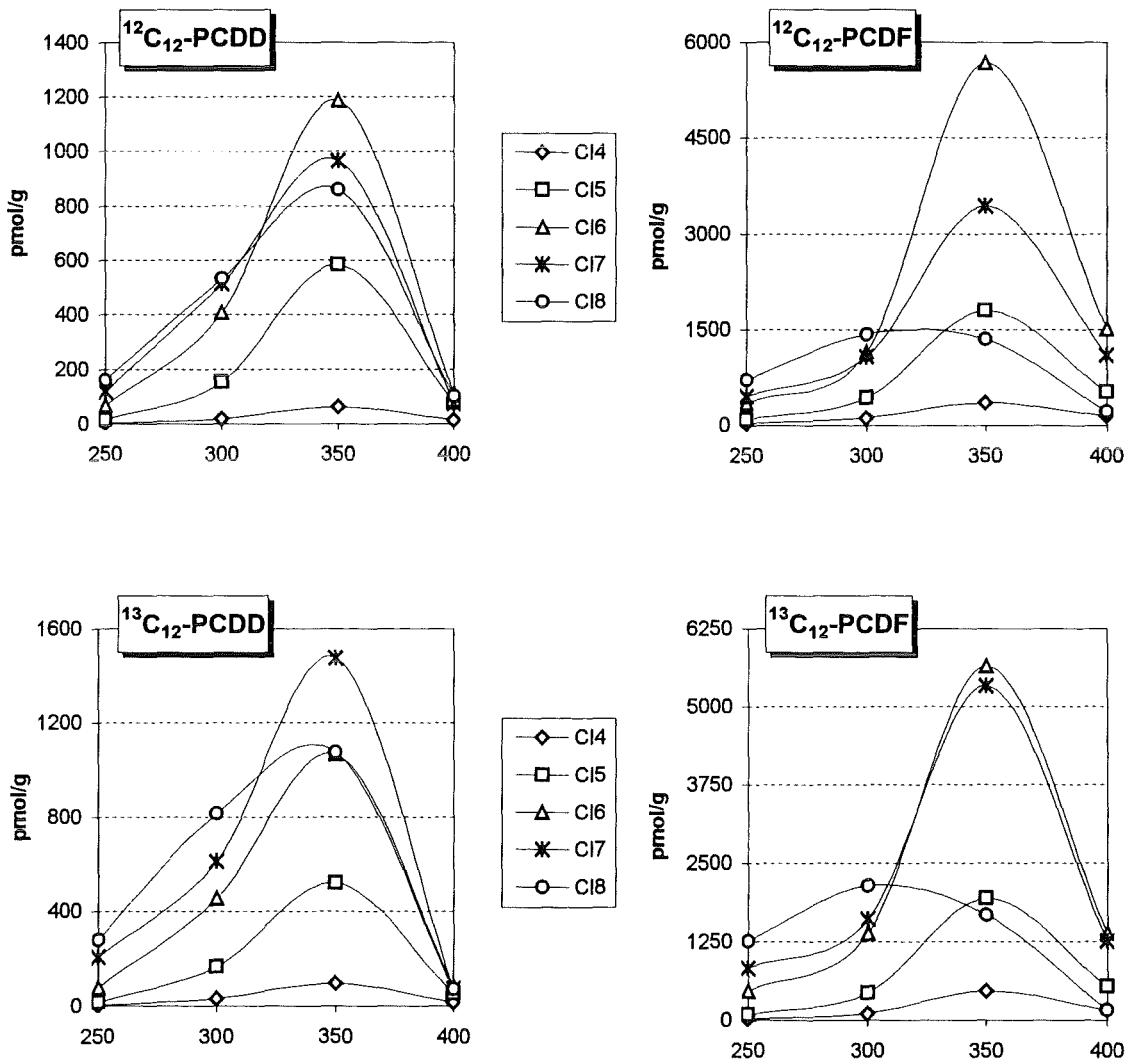
Die Konzentrationen der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD nehmen im gesamten Temperaturbereich von den tetrachlorierten Isomeren zum oktachlorierten Isomer zu. Sie unterscheiden sich damit im Chlorierungsgrad von den  $^{12}\text{C}_{12}$ - und  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F als auch den  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF. Bei 350 °C dominieren für die  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD die hexachlorierten Isomere und für die  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD die heptachlorierten Verbindungen über den anderen Chlorhomologen.

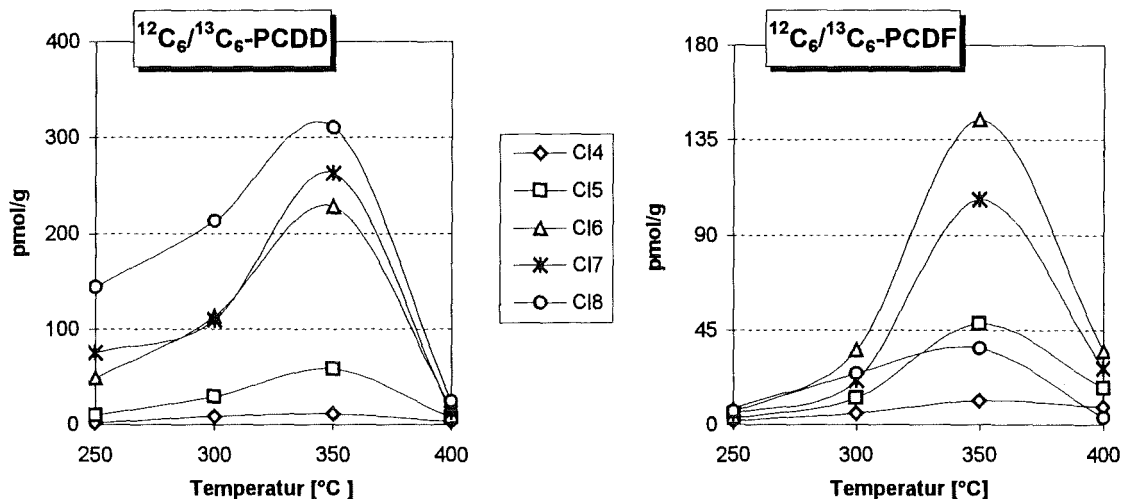
Die verschiedenen Verteilungsmuster der Chlorhomologen der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD und der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF weisen darauf hin, daß die Bildung der kohlenstoffisotopengemischten PCDD/F durch Kondensation unterschiedlicher Vorläuferverbindungen erfolgt, wie in Kap. 5.1.2 beschrieben.

Die Tatsache, daß sowohl die PCDD/F-Produkte, die ausschließlich auf eine Kondensation von aromatischen C<sub>6</sub>-Verbindungen zurückführbar sind, als auch die PCDD/F die *de-novo* aus dem Kohlenstoff gebildet werden, bei der gleichen Reaktionstemperatur - 350 °C - die höchsten Konzentrationen aufweisen, deutet darauf hin, daß die *De-Novo-Synthese* und die Kondensationsreaktion auf der Modellflugasche durch die gleichen Reaktionsparameter beeinflusst werden.

Mit Ausnahme der Oktachlordibenzofurane wurde für alle Chlorhomologengruppen ein Konzentrationsmaximum bei 350 °C erhalten. Dieses Konzentrationsmaximum entspricht der Summe der Konzentrationen aus Bildungs- und Abbaureaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur. Solche Überlagerungen von Bildungs- und Abbaureaktionen sind ein bekanntes Phänomen bei der thermischen Behandlung von Flugasche sowohl in Festbett- als auch Fließbettreaktoren. Die Tatsache, daß bei 350 °C ein Konzentrationsmaximum an PCDD/F durchlaufen wird, kann dadurch erklärt werden, daß die Geschwindigkeit der Abbaureaktion (Dechlorierung/Oxidation) mit steigender Temperatur schneller als die der Bildungsgeschwindigkeit der PCDD/F ansteigt<sup>33,127</sup>.

Das Konzentrationsmaximum der oktachlorierten Dibenzofurane liegt hier zwischen 300 und 350 °C; die Dechlorierung dieser Verbindung setzt also bereits unterhalb von 350 °C deutlich ein. Eine Dechlorierung des Oktachlordibenzofurans sollte konsequenterweise zu erhöhten Konzentrationen an Hepta- und Hexachlordibenzofuranen führen, was in der Tat der Fall ist. Diese Dechlorierungsreaktion ist bei den PCDD nicht so stark ausgeprägt.





**Abb. 5.1-10** Konzentrationsverlauf der einzelnen Chlorierungsstufen der  $^{12}\text{C}_{12}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}$ - und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-PCDD/F}$  nach thermischer Behandlung der MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur; Reaktionszeit: 2 h

In Tabelle 5.1-20 sind die Gesamtkonzentrationen an PCDD/F für die drei verschiedenen kohlenstoffisotopenmarkierten Verbindungen zusammengefaßt. Mittels der Konzentration an  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-PCDD/F}$  wurde das Verhältnis der PCDD/F-Bildung über den Kondensationsweg zweier Phenylringe und die *direkte De-Novo-Synthese* berechnet, wie bereits ausführlich in Kap. 5.1.2 beschrieben. Aus den Werten geht hervor, daß bei 250 °C fast die Hälfte der PCDD durch Kondensation von zwei  $\text{C}_6$ -Ringen entsteht. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil dieses Reaktionsweges an der PCDD-Bildung ab. Eine Temperatursteigerung um 50 °C auf 300 °C bewirkt bereits eine Reduzierung des Kondensationsweges um 50 %. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 350 °C vermindert den Anteil der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-PCDD}$  um weitere 15 %. Dieser Trend setzt sich weiter fort, der Anteil der Kondensationsreaktion an den Gesamtreaktionen ist bei 400 °C um 60 % gegenüber den Verhältnissen bei 250 °C vermindert.

Diese Verschiebung des Anteils der Kondensationsreaktion mit steigender Temperatur zu Gunsten der *direkten De-Novo-Synthese* ist nicht unerwartet. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der Chlorphenole in der Waschflasche gegenüber den Mengen auf der Flugasche zu. Durch die Verdampfung der Chlorphenole in die Gasphase, werden sie den Kondensationsreaktionen entzogen.

Im Gegensatz zu den  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-PCDD}$  bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Erhöhung der Konzentration der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-PCDF}$  an der Gesamtkonzentration der PCDF. Der Anteil der Kondensationsreaktion für die PCDF-Bildung steigt bei einer Temperaturerhöhung von 250 auf 300 °C um 100 %. Eine weitere Steigerung der Temperatur auf 350 bzw. 400 °C erhöht den Anteil der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-PCDF}$  an der Gesamtkonzentration der PCDF um weitere 20 %. Insgesamt ist der Anteil der Kondensationsreaktion der PCDF an der Gesamtreaktion der PCDF bei 400 °C um den Faktor 2,5 gegenüber 250 °C erhöht. Dies impliziert, daß an der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-PCDF}$ -Bildung auch Chlorbenzole als Zwischenprodukte bedeutend sind – wie bereits in Kap. 5.1.2 beschrieben – denn im Gegensatz zur starken Abnahme der Konzentration an adsorbierten Chlorphenolen ist die Konzentration an Chlorbenzolen auf der Modellflugasche im gesamten Temperaturbereich annähernd konstant. Des weiteren muß im

Gegensatz zu den PCDD beim Aufbau der PCDF aus zwei Phenylringen eine C-C-Bindung ausgebildet werden. Aufgrund der hohen Bindungsenergie hat eine Temperaturerhöhung auch eine Erhöhung der Ausbeute der PCDF, die durch Kondensationsreaktionen entstehen, zur Folge.

**Tab. 5.1-20** Konzentrationen [pmol/g MFA] der  $^{12}\text{C}_{12}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}$ - und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F der thermischen Versuche mit MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, Reaktionszeit: 2 h

|                   |                         | 250 °C | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe |      |
|-------------------|-------------------------|--------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>             |        | 365                  | 585                  | 280                               | 1230  |      |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     |        | 140                  | 140                  | 280                               | 560   | 46 % |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> |        | 225 34 %             | 445 66 %             |                                   | 670   | 54 % |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>             |        | 1635                 | 2680                 | 22                                | 4337  |      |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     |        | 11                   | 11                   | 22                                | 44    | 1 %  |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> |        | 1624 38 %            | 2669 62 %            |                                   | 4293  | 99 % |

|                   |                         | 300 °C | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe |      |
|-------------------|-------------------------|--------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>             |        | 1630                 | 2080                 | 480                               | 4190  |      |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     |        | 240                  | 240                  | 480                               | 960   | 23%  |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> |        | 1390 43 %            | 1840 57 %            |                                   | 3230  | 77%  |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>             |        | 4220                 | 5690                 | 100                               | 10010 |      |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     |        | 50                   | 50                   | 100                               | 200   | 2%   |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> |        | 4170 43 %            | 5640 57 %            |                                   | 9810  | 98 % |

|                   |                         | 350 °C | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe |       |
|-------------------|-------------------------|--------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|-------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>             |        | 3660                 | 4230                 | 870                               | 8760  |       |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     |        | 435                  | 435                  | 870                               | 1740  | 20 %  |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> |        | 3225 46 %            | 3795 54 %            |                                   | 7020  | 80 %  |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>             |        | 12620                | 15050                | 350                               | 28020 |       |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     |        | 175                  | 175                  | 350                               | 700   | 2,5%  |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> |        | 12445 46 %           | 14875 54 %           |                                   | 27320 | 97,5% |

|                   |                         | 400 °C | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe |        |
|-------------------|-------------------------|--------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|--------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>             |        | 380                  | 300                  | 66                                | 746   |        |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     |        | 33                   | 33                   | 66                                | 132   | 18 %   |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> |        | 347 56 %             | 267 44 %             |                                   | 614   | 78 %   |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>             |        | 3500                 | 3520                 | 90                                | 7110  |        |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     |        | 45                   | 45                   | 90                                | 180   | 2,5 %  |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> |        | 3455 50 %            | 3475 50 %            |                                   | 6930  | 97,4 % |

Die theoretisch berechneten Werte für die *direkte De-Novo-Synthese* der PCDD stimmen weitgehend mit denen der PCDF überein, daß heißt, daß der Einfluß der Temperatur auf die Bildung von PCDD und PCDF gleich ist. Auffallend ist, daß die Ausbeuten an  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F im gesamten Temperaturbereich verglichen mit den Ausbeuten an  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD/F erhöht sind. Die Konzentrationen der  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F, die aus der *direkten De-Novo-Synthese* resultieren, sind im gleichen Maß erhöht wie die Konzentration der  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD/F, ebenfalls aus der *direkten De-Novo-Synthese*.

Da aufgrund steigender Temperatur die Chlorphenole durch Verdampfung einer Kondensation zu PCDD auf der Modellflugasche entzogen werden, könnte man vermuten, daß eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer Verschiebung im Isomerenmuster der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD führen sollte. Durch Verringerung der Konzentration der Chlorphenole auf der Modellflugasche sollte die Wahrscheinlichkeit steigen, daß ein Chlorphenol eher mit einem Phenylring reagiert, der noch mit dem Kohlenstoffgerüst kovalent verbunden ist, als daß zwei Chlorphenole miteinander reagieren. Das heißt, daß mit steigender Temperatur der Anteil der PCDD-Isomere zunehmen sollte, bei denen ein Phenylring auf ein Chlorphenolmolekül (d.h. Ring ist in alternierenden Kohlenstoffpositionen chloriert) während der andere Ring auf Kohlenstoff (d.h. Ring ist in benachbarten Kohlenstoffpositionen chloriert) zurückgeführt werden kann (vgl. Kap. 5.1.2, Seite 57).

In Tabelle 5.1-21 sind für die Chlorierungsstufen Tetra bis Oktachlor der einzelnen  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD-Isomere in Prozent angegeben. Die Verbindungen, die auf eine Kondensation der Hauptchlorphenole zurückgeführt werden können, sind fett markiert, und die PCDD-Produkte, die aus einer Reaktion zwischen einem Chlorphenolmolekül und Kohlenstoff direkt hervorgehen, sind unterstrichen dargestellt.

Die genaue Analyse der Daten zeigt, daß die oben geschilderte Überlegung tatsächlich zu einem gewissen Ausmaß zutrifft. Bei 350 °C weisen folgende Tetrachlordibenzodioxine ein Konzentrationsminimum auf: 1,3,6,8-, 1,3,7,9-Cl<sub>4</sub>DD und die Gruppe: 1,2,3,4-, 1,2,4,6-, 1,2,4,9- und 1,2,3,8-Cl<sub>4</sub>DD, wovon 1,3,6,8-, 1,3,7,9-, 1,2,3,4- und 1,2,3,8-Cl<sub>4</sub>DD mögliche Kondensationsprodukte aus den Hauptchlorphenolen sind. Dagegen zeigen folgende Isomere bei 350 °C ein Konzentrationsmaximum: 1,2,3,7- und 1,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD.

Zwar eluieren 1,2,4,6- und 1,2,4,9-Cl<sub>4</sub>DD (Bildungsminimum bei 350 °C; Kap. 5.1.2, Seite 55; Gruppe ii) zusammen mit 1,2,3,4- und 1,2,3,8-Cl<sub>4</sub>DD (Kondensationsprodukte, Tab. 5.1-13) und des weiteren kann 1,2,3,7-Cl<sub>4</sub>DD (Bildungsmaximum bei 350 °C) sowohl ein Kondensationsprodukt sein als auch entsprechend Reaktionsweg ii (Kap. 5.1.2, Seite 58) entstehen. Hier kann man aber aufgrund der geringen Konzentration der Tetrachlorkongenere eher von Ausnahmen ausgehen.

Die Bilanz ist deutlicher bei den Pentachlordibenzodioxinen ausgeprägt. Folgende Isomere zeigen bei 350 °C ein Konzentrationsminimum: 1,2,4,6,8-, 1,2,4,7,9-, 1,2,3,6,8- und 1,2,3,7,9-Cl<sub>5</sub>DD (Kondensationsprodukte von Hauptchlorphenolen), während 1,2,3,7,8-, 1,2,3,6,7- und 1,2,3,8,9-Cl<sub>5</sub>DD (Kondensationsprodukte zwischen Chlorphenolen und vorgebildeten „Chlorphenolen“ des Kohlenstoffs) ein Konzentrationsmaximum aufweisen.

Der erneute Konzentrationsanstieg der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD, die auf eine Kondensation der Hauptchlorphenole zurückführbar sind, bei einer weiteren Temperaturerhöhung von 350 °C auf 400 °C könnte in der erhöhten Chlorphenolkonzentration auf der Modellflugasche begründet liegen. Für die  $^{12}\text{C}_6$ -Chlorphenole steigt die Konzentration auf der Modellflugasche von 350 °C auf 400 °C um den Faktor 10 und für die  $^{13}\text{C}_6$ -Chlorphenole um den Faktor 2.

Die Ergebnisse verdeutlichen, daß bei einer abnehmenden Konzentration an Chlorphenolen eine Kondensation zwischen einem adsorbierten Chlorphenol und einem präformierten aromatischen Ring des Kohlenstoffs einer Kondensation zwischen Chlorphenolen bevorzugt wird.

**Tab. 5.1-21** Prozentuale Verteilung der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD-Isomere innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung der MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, Reaktionszeit: 2 h

| Cl <sub>4</sub> DD                  | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD |        |        |        |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|--------|--------|--------|
|                                     | 250 °C                                  | 300 °C | 350 °C | 400 °C |
| 1,3,6,8                             | 1,5                                     | 0,3    | 0,0    | 1,8    |
| 1,3,7,9                             | 12,3                                    | 9,6    | 4,1    | 7,2    |
| 1,3,7,8                             | 18,5                                    | 19,6   | 21,3   | 18,9   |
| 1,3,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8             | 13,8                                    | 14,1   | 13,4   | 17,1   |
| 1,2,6,8                             | 4,6                                     | 5,5    | 5,2    | 7,2    |
| 1,4,7,9                             | 0,0                                     | 1,0    | 1,4    | 2,7    |
| 2,3,7,8                             | 0,0                                     | 1,4    | 4,1    | 1,8    |
| 1,2,3,7                             | 4,6                                     | 8,2    | 10,4   | 4,5    |
| 1,2,3,4/1,2,4,6/1,2,4,9/1,2,3,8     | 23,1                                    | 15,1   | 10,9   | 15,3   |
| 1,2,3,6/1,2,7,9                     | 10,8                                    | 10,0   | 10,4   | 9,0    |
| 1,4,6,9/1,2,7,8                     | 1,5                                     | 4,5    | 7,4    | 5,4    |
| 1,2,3,9                             | 4,6                                     | 5,5    | 4,6    | 3,6    |
| 1,2,6,9                             | 0,0                                     | 1,4    | 2,5    | 1,8    |
| 1,2,6,7                             | 4,6                                     | 2,7    | 2,7    | 2,7    |
| 1,2,8,9                             | 0,0                                     | 1,0    | 1,9    | 0,9    |
| Cl <sub>5</sub> DD                  | 250°C                                   | 300°C  | 350°C  | 400°C  |
| 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9                 | 33,0                                    | 25,9   | 14,1   | 24,5   |
| 1,2,3,6,8                           | 31,3                                    | 18,2   | 9,7    | 14,1   |
| 1,2,4,7,8                           | 2,0                                     | 5,9    | 8,7    | 10,0   |
| 1,2,3,7,9                           | 18,5                                    | 13,7   | 12,3   | 10,8   |
| 1,2,4,6,9/1,2,3,4,7                 | 6,8                                     | 8,8    | 9,6    | 7,8    |
| 1,2,3,7,8                           | 2,8                                     | 7,7    | 15,1   | 9,3    |
| 1,2,3,6,9                           | 0,3                                     | 1,8    | 3,0    | 3,0    |
| 1,2,4,6,7                           | 0,6                                     | 2,2    | 3,6    | 3,7    |
| 1,2,4,8,9                           | 0,3                                     | 2,8    | 4,8    | 4,1    |
| 1,2,3,4,6                           | 0,9                                     | 2,9    | 3,1    | 1,9    |
| 1,2,3,6,7                           | 1,4                                     | 4,9    | 9,0    | 6,7    |
| 1,2,3,8,9                           | 2,3                                     | 5,2    | 7,0    | 4,1    |
| Cl <sub>6</sub> DD                  | 250°C                                   | 300°C  | 350°C  | 400°C  |
| 1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9/1,2,3,4,6,8 | 33,4                                    | 34,0   | 42,5   | 39,4   |
| 1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9             | 33,9                                    | 33,6   | 29,7   | 29,5   |
| 1,2,3,4,7,8                         | 7,4                                     | 7,4    | 8,9    | 9,0    |
| 1,2,3,6,7,8                         | 9,9                                     | 10,5   | 1,4    | 7,6    |
| 1,2,3,4,6,9                         | 1,4                                     | 1,3    | 1,9    | 2,8    |
| 1,2,3,7,8,9                         | 8,7                                     | 8,5    | 9,2    | 5,1    |
| 1,2,3,4,6,7                         | 5,2                                     | 4,9    | 6,4    | 6,5    |
| Cl <sub>7</sub> DD                  | 250°C                                   | 300°C  | 350°C  | 400°C  |
| 1,2,3,4,6,7,9                       | 46,9                                    | 47,0   | 45,6   | 54,4   |
| 1,2,3,4,6,7,8                       | 53,1                                    | 53,0   | 54,4   | 45,6   |

Bei der Bildung von Organochlorverbindungen aus Kohlenstoff auf Flugaschen handelt es sich um eine Nebenreaktion, bei der die PCDD/F in sehr geringen Ausbeuten entstehen. Die Ausbeuten für die  $^{12}\text{C}_6$ -PCPh,  $^{12}\text{C}_6$ -PCBz,  $^{12}\text{C}$ -PCDD/F und  $^{13}\text{C}$ -PCDD/F für den untersuchten Temperaturbereich sind in Tabelle 5.1-22 zusammengefaßt. Wie bereits in Kap. 5.1.1 besprochen, sind die Ausbeuten an Chlorbenzolen am höchsten, gefolgt von den PCDD/F und PCPh.

**Tab. 5.1-22** Molare Ausbeuten [%] der PCDD, PCDF, PCPh und PCBz nach thermischer Behandlung der MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur Reaktionszeit: 2 h

|       | $^{12}\text{C}$ - |        | $^{13}\text{C}$ - |        | $^{12}\text{C}$ - |        | $^{13}\text{C}$ - |        | $^{12}\text{C}$ - |       | $^{13}\text{C}$ - |       |
|-------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|-------|-------------------|-------|
|       | PCDD              | PCDF   | PCDD              | PCDF   | PCDD/F            | PCDD/F | PCPh              | PCPh   | PCBz              | PCBz  | PCBz              | PCBz  |
| 250°C | 0,0004            | 0,0012 | 0,0005            | 0,0020 | 0,0016            | 0,0026 | 0,0019            | 0,0031 | 0,006             | 0,007 | 0,006             | 0,007 |
| 300°C | 0,0014            | 0,0032 | 0,0017            | 0,0043 | 0,0046            | 0,0061 | 0,0007            | 0,0010 | 0,023             | 0,023 | 0,023             | 0,023 |
| 350°C | 0,0031            | 0,0096 | 0,0035            | 0,0114 | 0,0127            | 0,0150 | 0,0006            | 0,0004 | 0,074             | 0,077 | 0,074             | 0,077 |
| 400°C | 0,0003            | 0,0027 | 0,0003            | 0,0027 | 0,0030            | 0,0030 | 0,0013            | 0,0003 | 0,097             | 0,109 | 0,097             | 0,109 |

Die eigentliche Hauptreaktion stellt die Oxidation des Kohlenstoffs zu CO und CO<sub>2</sub> dar. Bei Verwendung von  $^{12}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -markiertem Kohlenstoff entstehen neben  $^{12}\text{CO}$  und  $^{12}\text{CO}_2$  auch die  $^{13}\text{C}$ -markierten Gase. Da die Meßmatrix (Tab. 4.1-12) für die Quantifizierung von markiertem und nichtmarkiertem CO und CO<sub>2</sub> erst in den kommenden Versuchen entwickelt wurde, ist hier die quantitative Bestimmung von  $^{13}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}_2$  nicht berücksichtigt.

Während für die Bildung von PCDD/F bei 350 °C ein Konzentrationsmaximum erhalten wurde, steigen die Konzentrationen von CO und CO<sub>2</sub> kontinuierlich mit der Temperatur. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, daß der Kohlenstoffabbau der verwendeten Kohlenstoffisotope in ähnlichem Ausmaß stattfindet, wie der von Restkohlenstoff auf Flugaschen (Tab. 5.1-23).

Schwarz<sup>49</sup> erhielt für Restkohlenstoff einen Kohlenstoffabbau (30 % bei 300 °C und 2 h, bzw. von 85 % bei 450 °C und 2 h) in einer gleichen Größenordnung.

**Tab. 5.1-23**  $^{12}\text{C}$ -Kohlenstoffabbau [%] bei der thermischer Behandlung der MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, Reaktionszeit: 2 h

|                                                                | 250 °C | 300 °C | 350 °C | 400 °C |
|----------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Oxidation des $^{12}\text{C}$ -Kohlenstoffs zu CO              | 0      | 0      | 3,5    | 7      |
| Oxidation des $^{12}\text{C}$ -Kohlenstoffs zu CO <sub>2</sub> | 3      | 10     | 18     | 62     |



### 5.1.4 Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugasche dotiert mit konstantem $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopenverhältnis in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der beiden vorgeschlagenen Reaktionen - Kondensation von aus Kohlenstoff gebildeten aromatischen  $\text{C}_6$ -Verbindungen und direkte Herauslösung einer Dibenzodioxin/furan-Struktur aus der Kohlenstoffmatrix - wurde MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) bei der optimalen Bildungstemperatur ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ , vgl. Kap. 5.1.3) für Reaktionszeiten zwischen 15 min und 4 Stunden erhitzt. Als Gasphase wurde wieder 20 %  $\text{O}_2/80\text{ } \%$  He mit einem Wassergehalt von 150 mg/l Gas verwendet.

Die Gesamtkonzentrationen der PCPh, PCBz und PCDD/F sind in Tab. 5.1-24 aufgelistet. Die Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen sind in den Tabellen 8.6 und 8.7 des Anhangs aufgeführt.

**Tab. 5.1-24** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh, PCBz und PCDD/F nach thermischer Behandlung der MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit Reaktionstemperatur:  $350\text{ }^\circ\text{C}$

|         | $^{12}\text{C}_6$ -PCPh | $^{13}\text{C}_6$ -PCPh | Summe | $^{12}\text{C}_6$ -PCBz | $^{13}\text{C}_6$ -PCBz | Summe  |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------------------------|--------|
| 15 min  | 373                     | 380                     | 753   | 5710                    | 4920                    | 10630  |
| 30 min  | 196                     | 205                     | 401   | 14550                   | 15070                   | 29620  |
| 60 min  | 165                     | 88                      | 253   | 20110                   | 21530                   | 41640  |
| 240 min | 329                     | 259                     | 589   | 49740                   | 59240                   | 108980 |

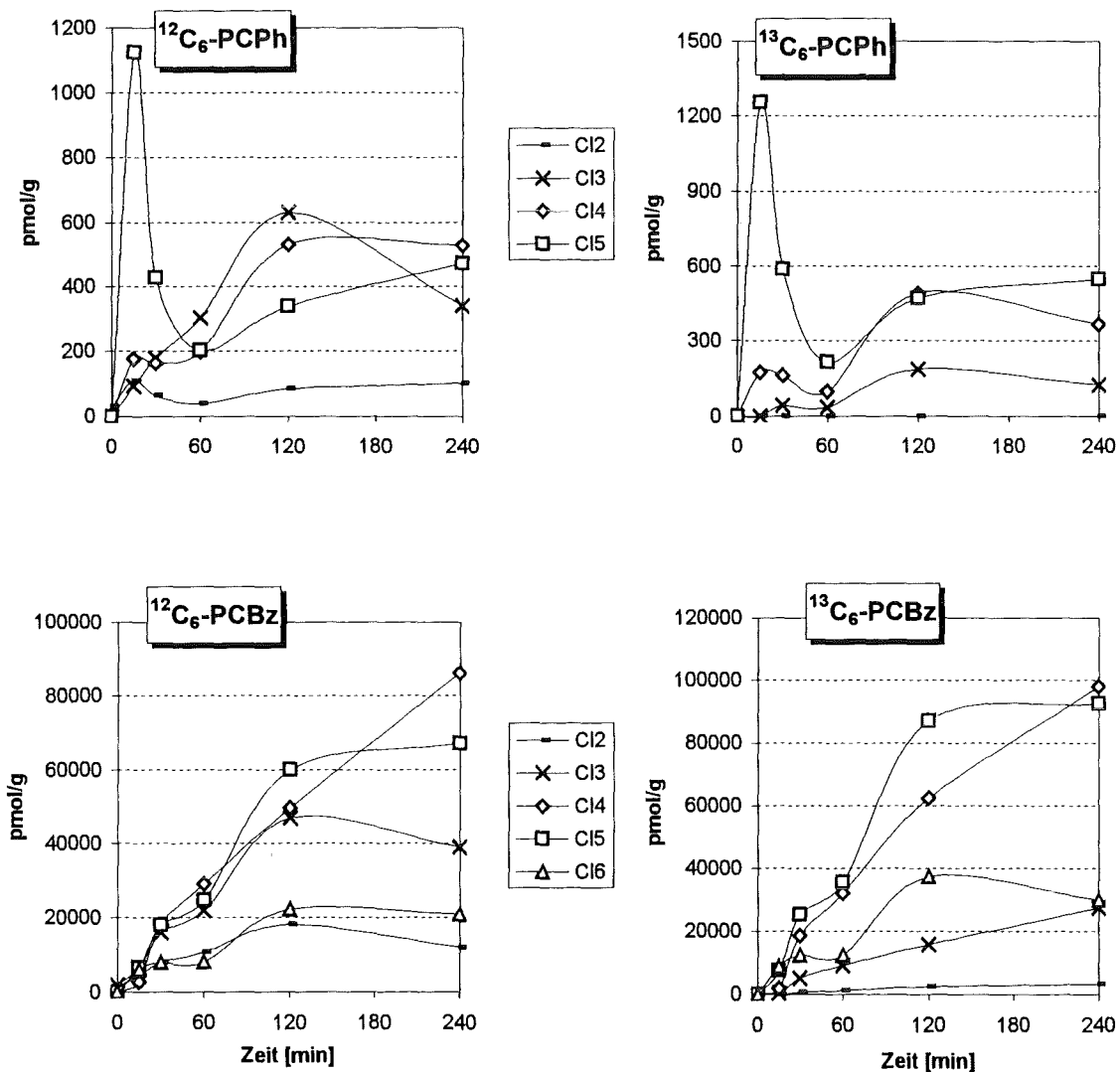
|         | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD | Summe |
|---------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|-------|
| 15 min  | 137                        | 133                        | 42                                      | 312   |
| 30 min  | 425                        | 550                        | 150                                     | 1125  |
| 60 min  | 750                        | 1110                       | 290                                     | 2150  |
| 240 min | 720                        | 980                        | 170                                     | 1870  |
|         | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF | Summe |
| 15 min  | 400                        | 430                        | 8                                       | 838   |
| 30 min  | 1720                       | 2270                       | 50                                      | 4040  |
| 60 min  | 3070                       | 4350                       | 100                                     | 7520  |
| 240 min | 3510                       | 4640                       | 80                                      | 8230  |

Die höchste Konzentration an  $^{12}\text{C}_6$ - und  $^{13}\text{C}_6$ -Chlorphenolen wurde bereits nach einer Reaktionszeit von 15 min erreicht. Die Konzentration der PCPh nimmt bis zu einer Reaktionszeit von 60 min weiter ab. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden konnte wieder eine erhöhte Konzentration an Chlorphenolen gefunden werden. Die Konzentrationsabnahme der  $^{12}\text{C}_6$ - und  $^{13}\text{C}_6$ -Chlorphenole nach einer Reaktionszeit von 15 min ist mit der Konzentrationszunahme der  $^{12}\text{C}_{12}$ -,  $^{13}\text{C}_{12}$ - und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD korreliert.

Die erniedrigte PCDD-Konzentration nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden bei gleichzeitig erhöhter Chlorphenolkonzentration könnte folgende Gründe haben. Zum einen spielt der Abbau der PCDD bei dieser Temperatur eine Rolle, zum anderen ist es ein Hinweis darauf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorphenolbildung höher als die Kondensations-

reaktion der Chlorphenole zu PCDD ist, so daß es insgesamt zu einer erneuten Konzentrationszunahme der Chlorphenole kommt. Der Anteil der Chlorphenole, der in die Gasphase verdampfte, nimmt mit steigender Reaktionszeit von 2 auf 92 % zu. Würde nur die Konzentration der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD nach einer Reaktionszeit von 120 min abnehmen, so könnte man die auf der Modellflugasche zurückgehende Konzentration an Chlorphenolen dafür verantwortlich machen. Die Tatsache, daß auch die Konzentrationen der  $^{12}\text{C}_{12}$ - und  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD (Summe der PCDD-Produkte aus *de-novo* gebildeten Chlorphenolen und Kohlenstoff) nach einer Reaktionszeit von 120 min abnehmen, zeigt, daß Abbaureaktionen der PCDD die Oberhand gewinnen.

In Abb. 5.1-11 und 5.1-12 ist der Verlauf der Konzentrationen [pmol/g MFA] für die PCPh, PCBz und PCDD/F in Abhängigkeit von der Reaktionszeit dargestellt. Zusätzlich ist in den Diagrammen die Konzentration der PCPh, PCBz und PCDD/F für eine Reaktionszeit von 2 h aus Kap. 5.1.3 mitaufgeführt.



**Abb. 5.1-11** Konzentrationsverlauf der einzelnen Chlorierungsstufen der PCPh und PCBz nach thermischer Behandlung der MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, Reaktionstemperatur: 350 °C

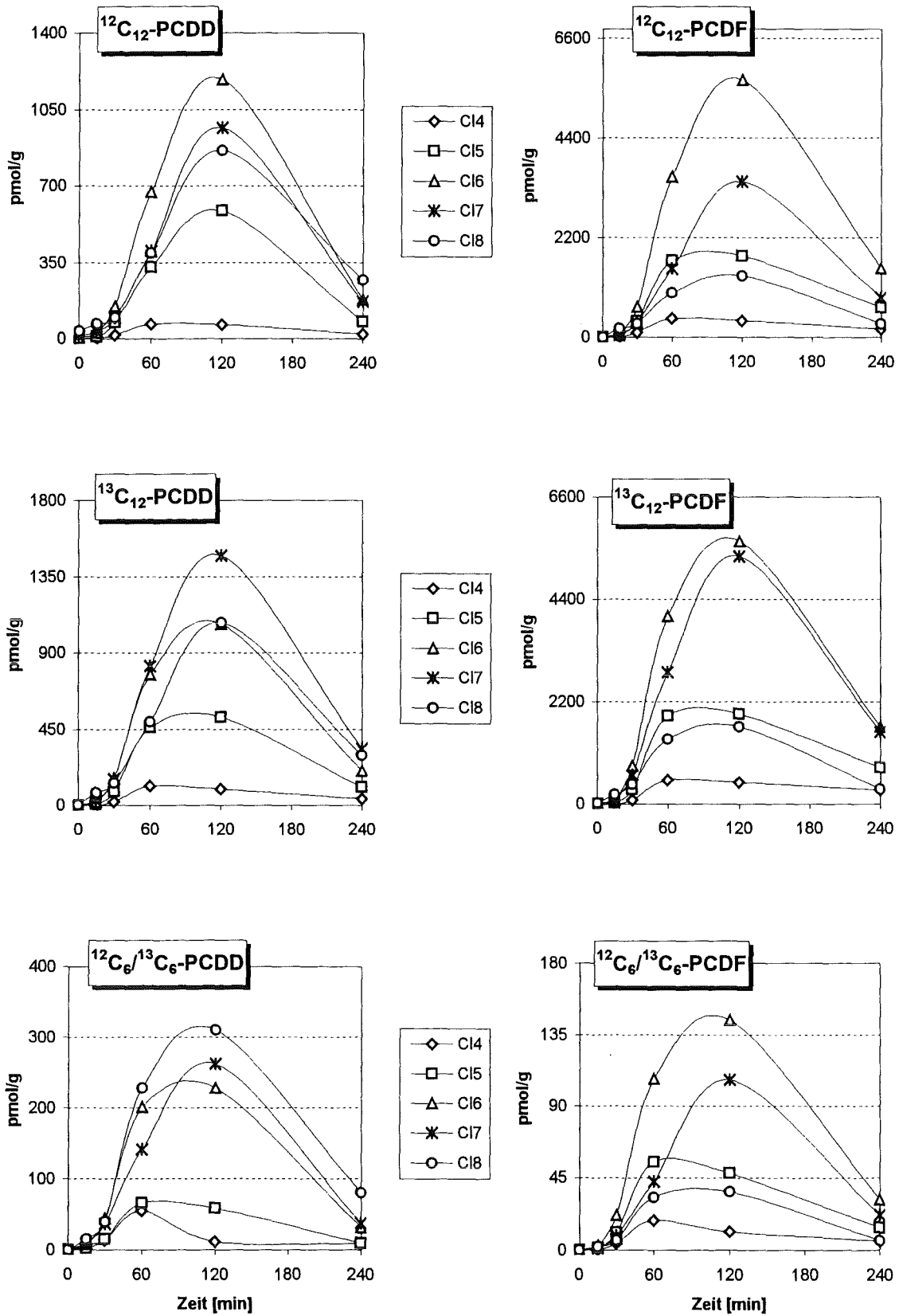
Wie bereits in den vorausgegangenen Versuchsreihen gefunden, wurden auch in diesen Experimenten nur die bereits genannten Chlorphenole erhalten: 2,4/2,5-Cl<sub>2</sub>Ph, 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph, 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph und Cl<sub>5</sub>Ph.

Die Konzentrationen der Chlorbenzole nehmen mit steigender Reaktionszeit stetig zu, die auf der Oberfläche adsorbierten Chlorbenzole (Tab. 8.6) - und damit die für Reaktionen zu PCDD/F relevanten Konzentrationen - dagegen kontinuierlich ab. Ein Zusammenhang zwischen diesen Konzentrationsverläufen und den PCDD/F-Mengen ist nicht ersichtlich.

Wie die Daten in Tab. 5.1-25 zeigen, wurde im gesamten Reaktionszeitbereich für die Chlorbenzole ein ähnliches Isomerenmuster erhalten, wie bereits in der Versuchsreihe mit Modellflugasche in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur beschrieben. Bemerkenswert ist nur, daß nach einer Reaktionszeit von 15 min entgegen den bisherigen Ergebnissen unter den Tetrachlorbenzolen die Konzentration des 1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>Bz gegenüber den beiden anderen Isomeren dominiert. Eine weitere Erhöhung der Reaktionszeit hat kaum einen Einfluß auf das Chlorierungsmuster, d.h. das Gleichgewicht ist bereits nach einer Reaktionszeit zwischen 15 und 30 min erreicht. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet, da der Großteil der Chlorbenzole in die Gasphase verdampft (vgl. Tab. 8.6), wodurch eine weitere Isomerisierung nicht mehr möglich ist.

**Tab. 5.1-25** Prozentuale Verteilung der gebildeten Chlorbenzolisomere innerhalb der Homologen-  
gruppen nach thermischer Behandlung der MFA-C (<sup>12</sup>C:<sup>13</sup>C= 1:1) in Abhängigkeit von  
der Reaktionszeit, Reaktionstemperatur: 350 °C

|                            | 15 min                       |                              | 30 min                       |                              | 60 min                       |                              | 240 min                      |                              |
|----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                            | <sup>12</sup> C <sub>6</sub> | <sup>13</sup> C <sub>6</sub> | <sup>12</sup> C <sub>6</sub> | <sup>13</sup> C <sub>6</sub> | <sup>12</sup> C <sub>6</sub> | <sup>13</sup> C <sub>6</sub> | <sup>12</sup> C <sub>6</sub> | <sup>13</sup> C <sub>6</sub> |
| 1,3-Cl <sub>2</sub> Bz     | 83                           | 100                          | 76                           | 54                           | 78                           | 63                           | 72                           | 55                           |
| 1,4-Cl <sub>2</sub> Bz     | 11                           | 0                            | 12                           | 0                            | 10                           | 0                            | 12                           | 19                           |
| 1,2-Cl <sub>2</sub> Bz     | 6                            | 0                            | 12                           | 46                           | 12                           | 37                           | 17                           | 25                           |
| 1,3,5-Cl <sub>3</sub> Bz   | 1                            | 6                            | 5                            | 16                           | 8                            | 18                           | 14                           | 21                           |
| 1,2,4-Cl <sub>3</sub> Bz   | 81                           | 52                           | 55                           | 58                           | 58                           | 58                           | 53                           | 60                           |
| 1,2,3-Cl <sub>3</sub> Bz   | 18                           | 42                           | 40                           | 27                           | 35                           | 24                           | 33                           | 19                           |
| 1,2,3,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 29                           | 33                           | 39                           | 43                           | 43                           | 47                           | 42                           | 42                           |
| 1,2,4,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 20                           | 23                           | 27                           | 28                           | 28                           | 28                           | 33                           | 36                           |
| 1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> Bz | 51                           | 44                           | 34                           | 29                           | 28                           | 25                           | 25                           | 22                           |



**Abb. 5.1-12** Konzentrationsverlauf der einzelnen Chlorierungsstufen der  $^{12}\text{C}_{12}$ -,  $^{13}\text{C}_{12}$ - und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F nach thermischer Behandlung der MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, Reaktionstemperatur: 350 °C

Die Konzentrationen der drei unterschiedlich kohlenstoffisotopenmarkierten PCDD/F steigen kontinuierlich bis zu einer Reaktionszeit von 120 min an. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden wurden annähernd die gleichen Konzentrationen gefunden wie für eine Reaktionszeit von 1 Stunde. Da im untersuchten Zeitbereich (15 - 240 min, konstante Reaktionstemperatur: 350 °C) das Konzentrationsmaximum nach einer thermischen Behandlung von 2 Stunden erhalten wurde, wird an dieser Stelle für die Bildung der bevorzugten Chlorierungsgrade auf die Diskussion in Kap. 5.1.3 hingewiesen.

Die Unterschiede im Chlorierungsgrad zwischen den  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD und -PCDF ist auch nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden sehr deutlich: unter den  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD dominiert das oktachlorierte Isomer und unter den  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF die hexachlorierten Kongeneren. Allerdings wird unter den PCDD auch im Falle der  $^{12}\text{C}_{12}$ - und  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden das Oktachlordibenzodioxin in den höchsten Konzentrationen gefunden. Die Dominanz der höchsten Chlorierungsstufe gegenüber den niederen Chlorierungsstufen wird vermutlich durch die hohe Konzentration an Pentachlorphenol verursacht.

In Tab. 5.1-26 sind die Gesamtkonzentrationen der  $^{12}\text{C}_{12}$ -,  $^{13}\text{C}_{12}$ - und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F in pmol/g Modellflugasche aufgelistet. Die Konzentrationswerte für die  $^{12}\text{C}_{12}$ - und  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F wurden wieder wie in Kap. 5.1.2 basierend auf den Konzentrationen der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F in die beiden möglichen Reaktionswege: Kondensationsreaktionen von aromatischen  $\text{C}_6$ -Zwischenverbindungen und direkte Bildung (*direkte De-Novo-Synthese*) der PCDD/F aus Kohlenstoff aufgetrennt.

Die berechneten Daten zeigen, daß für Reaktionszeiten zwischen 15 und 240 min das Verhältnis dieser beiden Reaktionen sowohl für die PCDD als auch PCDF nicht von der Reaktionszeit abhängt, das Gleichgewicht ist bereits nach einer Reaktionszeit von 15 min erreicht.

**Tab. 5.1-26** Konzentrationen [pmol/g MFA] der  $^{12}\text{C}_{12}$ -,  $^{13}\text{C}_{12}$ - und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F der thermischen Versuche mit MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit  
Reaktionstemperatur: 350 °C

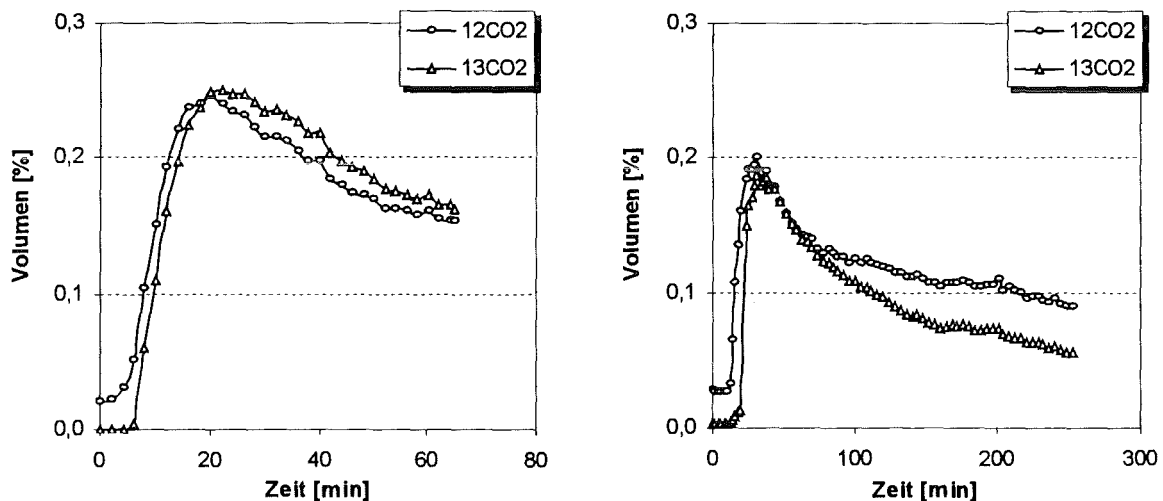
|                   | 15 min                  | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe |      |
|-------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>             | 320                  | 300                  | 100                               | 720   |      |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 50                   | 50                   | 100                               | 200   | 28 % |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> | 270 52 %             | 250 48 %             |                                   | 520   | 72 % |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>             | 1000                 | 990                  | 20                                | 2010  |      |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 10                   | 10                   | 20                                | 40    | 2 %  |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> | 990 50 %             | 980 50 %             |                                   | 1970  | 98 % |

|                   | 30 min                  | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe |        |
|-------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|--------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>             | 1080                 | 1310                 | 360                               | 2730  |        |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 180                  | 180                  | 360                               | 720   | 26 %   |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> | 880 44 %             | 1130 56 %            |                                   | 2010  | 74 %   |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>             | 4560                 | 5530                 | 140                               | 10230 |        |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 70                   | 70                   | 140                               | 280   | 2,7 %  |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> | 4490 45 %            | 5460 55 %            |                                   | 9950  | 97,3 % |

|                   | 60 min                  | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe |        |
|-------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|--------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>             | 1860                 | 2660                 | 690                               | 5210  |        |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 345                  | 345                  | 690                               | 1380  | 26 %   |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> | 1515 40 %            | 2315 60 %            |                                   | 3830  | 74 %   |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>             | 8110                 | 10660                | 260                               | 19030 |        |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 130                  | 130                  | 260                               | 520   | 2,7 %  |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> | 7980 43 %            | 10530 57 %           |                                   | 18510 | 97,3 % |

|                   | 240 min                 | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe |      |
|-------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>             | 1730                 | 2310                 | 390                               | 4430  |      |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 195                  | 195                  | 390                               | 780   | 26 % |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> | 1535 42 %            | 2115 58 %            |                                   | 3650  | 74 % |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>             | 9330                 | 11490                | 210                               | 21030 |      |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 105                  | 105                  | 210                               | 420   | 2 %  |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i> | 9225 45 %            | 11385 55 %           |                                   | 20610 | 98 % |

In Kap. 5.1.3 wurden nur die  $^{12}\text{CO}$ - und  $^{12}\text{CO}_2$ -Mengen quantifiziert. Wie bereits in Kap. 4.3 beschrieben, wurde eine Methode entwickelt, wobei eine Quantifizierung markierter Gase mit unmarkiertem Prüfgas möglich ist. In Abb. 5.1-13 ist der zeitliche Verlauf der Konzentration von  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$  für zwei Versuche (Reaktionszeit: 60 und 240 min) illustriert. Auf eine Darstellung der CO-Mengen wurde verzichtet, da die Konzentrationen unter 0,1 % liegen und der Verlauf nicht einheitlich ist.



**Abb. 5.1-13** Konzentrationsverlauf der  $\text{CO}_2$ -Bildung aus  $^{12}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff bei der thermischen Behandlung der MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, Reaktionstemperatur: 350 °C

Im Mittelpunkt der Messungen dieser Abgase stand weniger die Quantifizierung der CO- und CO<sub>2</sub>-Mengen, sondern vielmehr der Vergleich beider Kohlenstoffisotope bezüglich einer Oxidation. Die dargestellten <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>- und <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>-Kurven zeigen, daß es zwischen der Oxidation des <sup>12</sup>C- und <sup>13</sup>C-markierten Kohlenstoffs keinen Unterschied gibt, sowohl das Konzentrationsmaximum als auch der Konzentrationsverlauf, sowie die absoluten Mengen (Tab. 5.1-27) stimmen sehr gut überein.

**Tab. 5.1-27** <sup>12</sup>C- und <sup>13</sup>C-Kohlenstoffabbrand [%] bei der thermischer Behandlung der MFA-C (<sup>12</sup>C:<sup>13</sup>C = 1:1) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, Reaktionstemperatur: 350 °C

|                                                                             | 15 min | 30 min | 60 min | 240 min |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|---------|
| Oxidation des <sup>12</sup> C-Kohlenstoffs zu <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> | 2,3    | 7,1    | 14,5   | 37,8    |
| Oxidation des <sup>13</sup> C-Kohlenstoffs zu <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> | n.g.   | 6,8    | 14,4   | 29,0    |

### 5.1.5 Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugaschen dotiert mit konstantem $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopenverhältnis in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration

Die Konzentration des Katalysators stellt einen weiteren wichtigen Parameter bei der *De-Novo-Synthese* von Organochlorverbindungen dar. In den bisher durchgeführten Versuchen wurden Modellflugaschen mit einem  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt von 0,4 % verwendet. Diese Konzentration wurde ausgewählt, weil Stieglitz et.al. in thermischen Experimenten mit Modellflugasche (mit Aktivkohle als Kohlenstoffquelle für PCDD/F) einen überproportionalen Konzentrationsanstieg für die PCDD/F für Kupferkonzentrationen zwischen 0 und 0,4 % feststellten<sup>36</sup>.

Addink et.al. untersuchten die PCDD/F-Bildung auf Flugaschen in Abhängigkeit von der  $\text{CuCl}_2$ -Konzentration (Cu: 0 – 1,2 %). Die natürlich in Flugasche enthaltenen Salze wurden durch Extraktion mit Wasser entfernt. Für den getesteten Konzentrationsbereich wurde eine lineare PCDD/F-Zunahme für  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen bis 0,2 % und ein überproportionaler Zuwachs im übrigen Konzentrationsbereich erhalten<sup>128</sup>.

Im Gegensatz zu Stieglitz et.al. und Addink et.al. fanden Luijk et.al.<sup>129</sup> in Experimenten mit Aktivkohle (in Mischungen mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) höchste Ausbeuten bei der kleinsten getesteten  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration (0,1 %). Mit steigender Kupferkonzentration nahm das PCDD/F-Verhältnis von 33 auf 0,2 ab und das PCDD/F-Isomerenmuster wechselte von einem „Precursor-Muster“ auf ein Flugaschenmuster. Luijk et.al. erklärten dieses Phänomen damit, daß mit steigender  $\text{CuCl}_2$ -Konzentration mehr PCDD als PCDF oxidativ abgebaut werden. Des weiteren ist dieses Reaktionsverhalten ein Hinweis auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen. Für die PCDD-Bildung sind Chlorphenole als Vorläuferverbindungen bedeutend, während für die PCDF Biphenyle oder Dibenzofurane eine Rolle spielen müssen.

In realen Flugaschen (vgl. Tab. 3.1-2) betragen die Kupferkonzentrationen 0,1 – 0,2 %. Daher wurde die *De-Novo-Synthese* aus den beiden Kohlenstoffisotopen für drei weitere niedere Kupferkonzentrationen untersucht.

Folgende Tabelle faßt die Gesamtkonzentrationen zusammen.

**Tab. 5.1-28** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh, PCBz und PCDD/F nach thermischer Behandlung der MFA-F, G und H ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration, Reaktionszeit: 1 h, Reaktionstemperatur: 350 °C

| Cu [%] | $^{12}\text{C}_6$ -PCPh | $^{13}\text{C}_6$ -PCPh | Summe | $^{12}\text{C}_6$ -PCBz | $^{13}\text{C}_6$ -PCBz | Summe  |
|--------|-------------------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------------------------|--------|
| 0,05   | 117                     | 68                      | 185   | 3180                    | 3490                    | 6670   |
| 0,10   | 196                     | 146                     | 341   | 12910                   | 23070                   | 35980  |
| 0,20   | 550                     | 485                     | 1035  | 62690                   | 116060                  | 178750 |

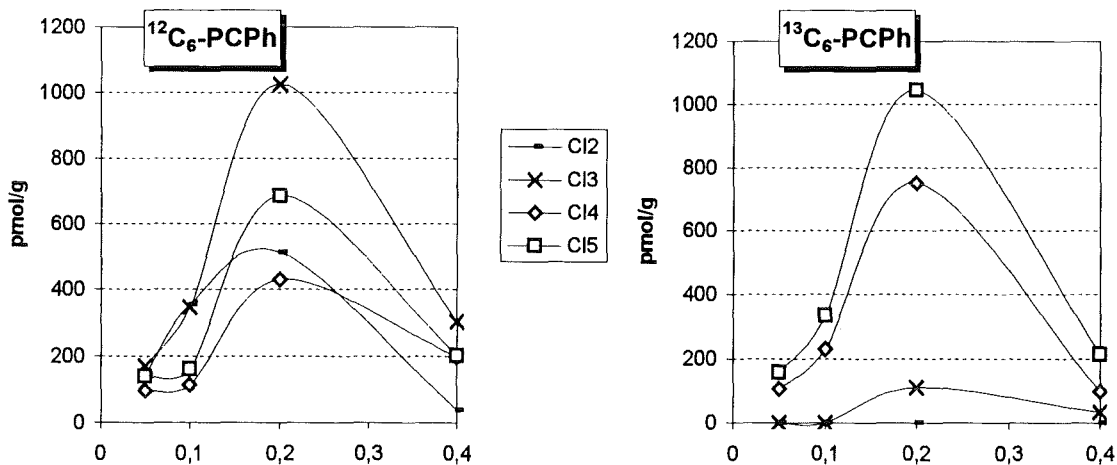


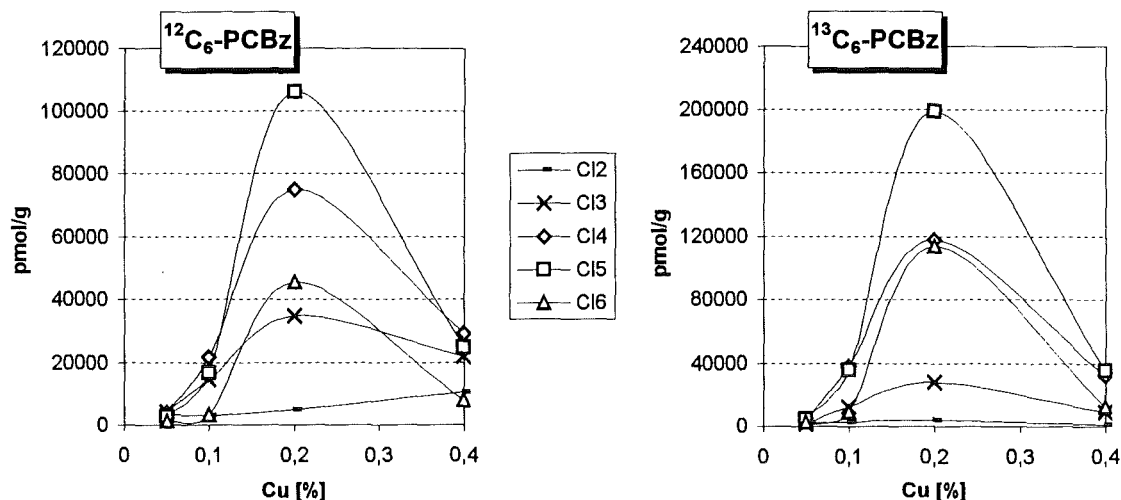
| Cu [%] | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD | Summe |
|--------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|-------|
| 0,05   | 20                         | 22                         | 10                                      | 51    |
| 0,10   | 135                        | 220                        | 64                                      | 421   |
| 0,20   | 910                        | 1730                       | 450                                     | 2770  |
|        | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF | Summe |
| 0,05   | 80                         | 160                        | 10                                      | 247   |
| 0,10   | 320                        | 770                        | 30                                      | 1122  |
| 0,20   | 2010                       | 4620                       | 130                                     | 6760  |

In den Abbildungen 5.1-14 und 5.1-15 sind zusätzlich die Werte des Versuches mit 0,4 %  $\text{Cu}^{2+}$  aus Kap. 5.1.4 (350 °C, 1 h) aufgeführt. Aus den Konzentrationsverläufen geht hervor, daß mit steigendem Gehalt an Kupfer die Konzentrationen aller untersuchten Verbindungsklassen ein Maximum bei einer Kupferkonzentration von 0,2 % durchlaufen. Hier zeigt sich eine Doppelrolle von  $\text{CuCl}_2$  sehr deutlich. Analog zu den Schlußfolgerungen bezüglich des beobachteten PCDD/F-Konzentrationsmaximums in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Kap. 5.1.3) kann hier ähnlich argumentiert werden: Die Bildung von PCDD/F nimmt mit steigender Kupferionenkonzentration (Katalysator für die Chlorierung und den Kohlenstoffabbau) zu. Ist die Konzentration an Kupfer zu hoch, dominiert der Abbau höherchlorierter PCDD/F, vor allem von  $\text{Cl}_8\text{DD}$  durch Dechlorierung. Dadurch ist der leichte Anstieg der Konzentrationen niederchlorierter PCDD/F erklärbar.

Das Homologenmuster der  $^{12}\text{C}_6$ -Chlorphenole ist durch die hohe Konzentration an Trichlorphenol geprägt. Unter den  $^{13}\text{C}_6$ -Chlorphenolen dominiert für die gesamte Versuchsreihe Pentachlorphenol. Für die  $^{12}\text{C}_6$ -Chlorbenzole wird ein Trend zu höherem Chlorierungsgrad mit steigender Kupferkonzentration beobachtet, während für die  $^{13}\text{C}_6$ -Chlorbenzole der Chlorierungsgrad unbeeinflusst von einem steigendem Kupfergehalt bleibt.

Daß es sich bei dem Abbau der Organochlorverbindungen um eine Dechlorierung handelt, wird bei den Chlorbenzolen deutlich: Eine Verdopplung der Kupferkonzentration von 0,2 auf 0,4 % bewirkt eine starke Abnahme der Pentachlorbenzole und einen relativ dazu geringeren Konzentrationsrückgang der niederchlorierten Benzole. Durch den Abbau höherchlorierter Verbindungen wird der Konzentrationsrückgang niederchlorierter Verbindungen zum Teil wieder ausgeglichen.





**Abb. 5.1-14** Konzentrationsverlauf der einzelnen Chlorierungsstufen der PCPh und PCBz nach thermischer Behandlung der MFA-F,G,H und C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration, Reaktionszeit: 1 h, Reaktionstemperatur: 350 °C

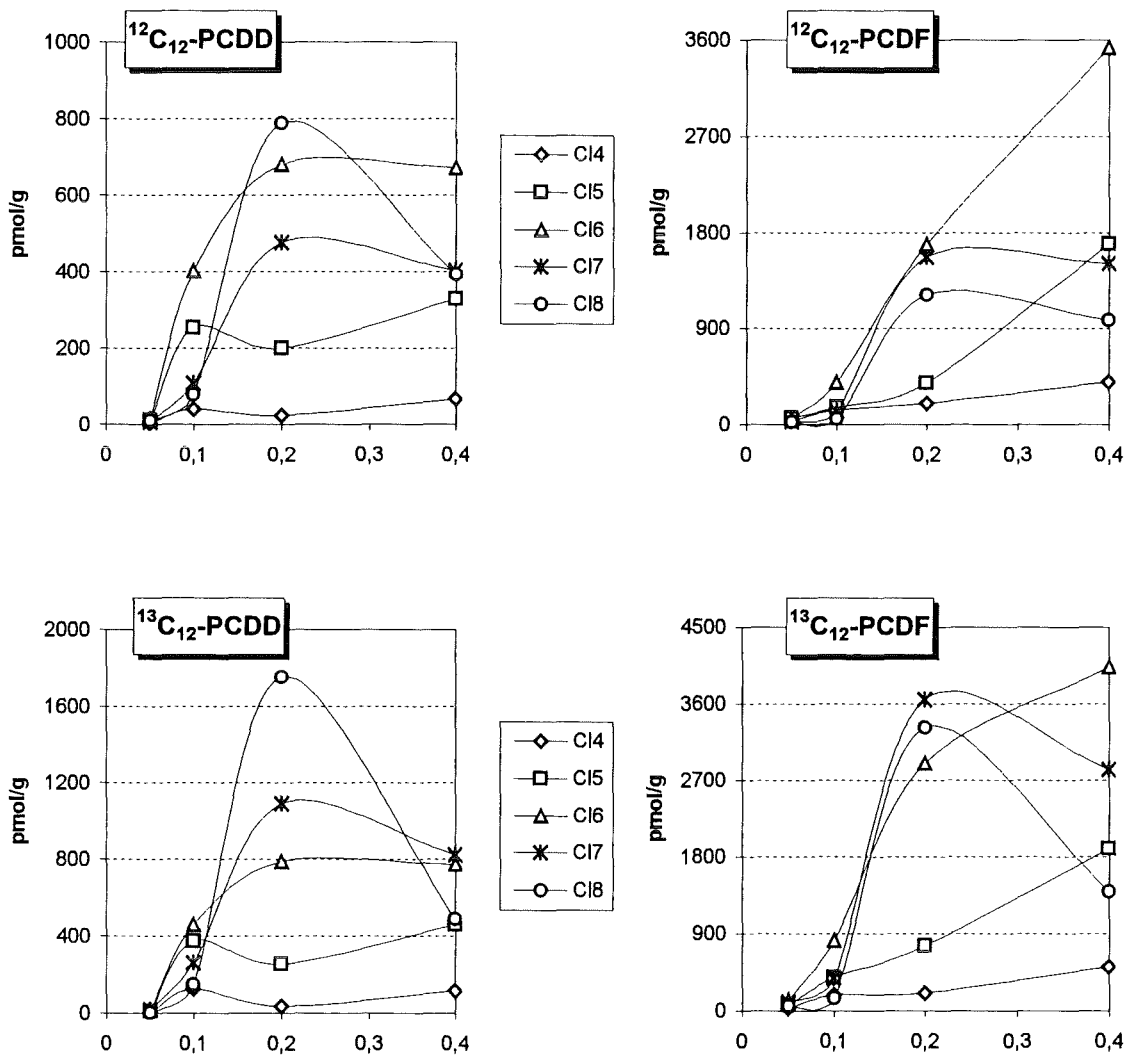
Ein Einfluß der Kupferkonzentration auf das Isomerenmuster der Chlorphenole konnte nicht festgestellt werden. Für jede Chlorierungsstufe wurde nur ein Chlorphenolisomer erhalten. Es handelt sich dabei um die gleichen Isomeren, die bereits in den bisherigen Kapiteln genannt wurden.

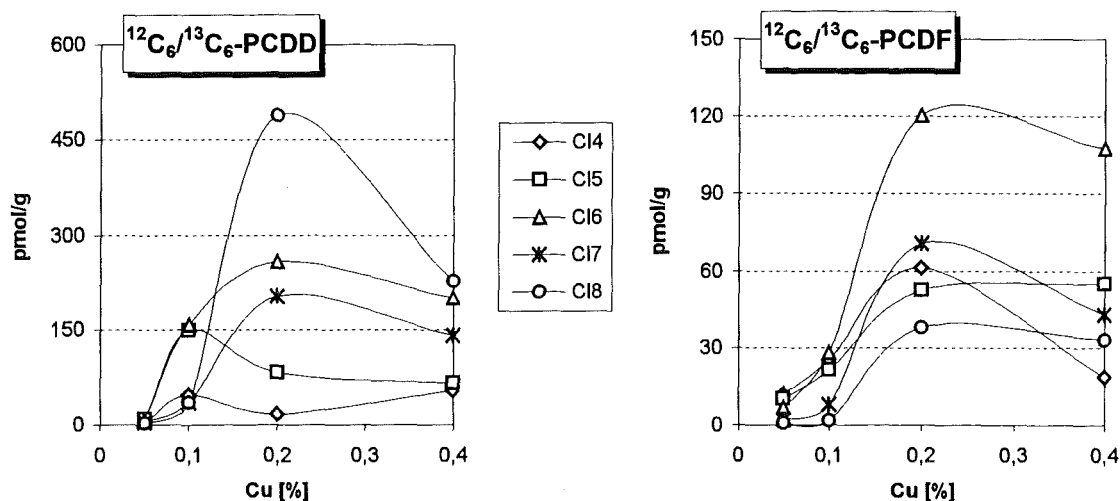
Die Chlorierung der Chlorbenzole bzw. der Kohlenstoffmatrix unter Bildung von Chlorbenzolen scheint von der Kupferkonzentration beeinflusst zu werden. Da der Trend nicht ganz eindeutig ist, kann es sich allerdings nur um einen schwachen Einfluß handeln. Bei kleinen Kupferkonzentrationen wurde die Bildung von 1,2-Cl<sub>2</sub>Bz favorisiert. Für das Chlorierungsmuster der übrigen Chlorierungsgrade wurde ein annähernd gleiches Bild wie in den vorhergehenden Kapiteln erhalten.

**Tab. 5.1-29** Prozentuale Verteilung der gebildeten Chlorbenzolisomere innerhalb der Homologen-gruppen nach thermischer Behandlung der MFA-F,G,H und C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration  
Reaktionszeit: 1 h, Reaktionstemperatur: 350 °C

|                            | 0,05 % Cu         |                   | 0,1 % Cu          |                   | 0,2 % Cu          |                   | 0,4 % Cu          |                   |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                            | $^{12}\text{C}_6$ | $^{13}\text{C}_6$ | $^{12}\text{C}_6$ | $^{13}\text{C}_6$ | $^{12}\text{C}_6$ | $^{13}\text{C}_6$ | $^{12}\text{C}_6$ | $^{13}\text{C}_6$ |
| 1,3-Cl <sub>2</sub> Bz     | 40                | 32                | 40                | 28                | 49                | 34                | 78                | 63                |
| 1,4-Cl <sub>2</sub> Bz     | 10                | 28                | 11                | 25                | 8                 | 18                | 10                | 0                 |
| 1,2-Cl <sub>2</sub> Bz     | 50                | 40                | 49                | 48                | 43                | 48                | 12                | 37                |
| 1,3,5-Cl <sub>3</sub> Bz   | 6                 | 11                | 6                 | 9                 | 6                 | 8                 | 8                 | 18                |
| 1,2,4-Cl <sub>3</sub> Bz   | 35                | 46                | 37                | 52                | 34                | 47                | 58                | 58                |
| 1,2,3-Cl <sub>3</sub> Bz   | 59                | 43                | 57                | 39                | 60                | 45                | 35                | 24                |
| 1,2,3,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 30                | 37                | 39                | 44                | 39                | 39                | 43                | 47                |
| 1,2,4,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 27                | 28                | 26                | 26                | 23                | 28                | 28                | 28                |
| 1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> Bz | 44                | 35                | 35                | 30                | 38                | 33                | 28                | 25                |

Der Vergleich der Chlorierungsgrade der PCDD und PCDF läßt auch hier auf Unterschiede im Reaktionsmechanismus der beiden Verbindungsklassen schließen. Mit steigendem  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt der Modellmischung (0,05 – 0,4 %) steigt der Chlorierungsgrad der PCDD stärker als der der PCDF. Bei der optimalen  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration von 0,2 % dominieren unter den PCDD die oktachlorierten Spezies und unter den PCDF die Hexa- und Heptachlorverbindungen.





**Abb. 5.1-15** Konzentrationsverlauf der Homologengruppen der  $^{12}\text{C}_{12}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}$ - und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F nach thermischer Behandlung der MFA-F, G, H und C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration, Reaktionszeit: 1 h, Temperatur: 350 °C

Der Vergleich der Gesamtkonzentrationen der PCDD und PCDF in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration zeigt, daß der Kupfergehalt einen stärkeren Einfluß auf die PCDD- als auf die PCDF-Bildung hat.

Die Konzentrationen der  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD und  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD nehmen ungefähr um den Faktor 50 und die der  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF und  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF um den Faktor 25 bei einer Erhöhung der Kupferkonzentration von 0,05 auf 0,2 % zu. Die Konzentration der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD wird um den Faktor 40, die der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF dagegen nur um den Faktor 10 erhöht.

Bei einer Verdopplung der Kupferkonzentration von 0,2 auf 0,4 % nimmt die Konzentration der  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD und  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD um ca. 23 % ab. Dagegen bleibt die Konzentration der PCDF eher konstant: die Konzentration der  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF nimmt nur um 2 % ab, die der  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF sogar um 60 % zu.

Der Rückgang der Konzentration der gemischtmarkierten PCDF (-23 %) ist auch geringer als der der gemischtmarkierten PCDD (-34 %). Die Werte sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

**Tab. 5.1-30** Konzentrationen [pmol/g MFA] der  $^{12}\text{C}_{12}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}$ - und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F nach thermischer Behandlung der MFA-F, G, H und C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration, Reaktionszeit: 1 h, Reaktionstemperatur: 350 °C

| Cu [%]                                  | 0,05 | 0,1  | 0,2   | 0,4   |
|-----------------------------------------|------|------|-------|-------|
| $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD              | 47   | 340  | 2170  | 1860  |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD              | 54   | 550  | 3920  | 2660  |
| $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF              | 210  | 880  | 5060  | 8110  |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF              | 390  | 1930 | 10850 | 10660 |
| $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD | 26   | 160  | 1050  | 688   |
| $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF | 32   | 80   | 340   | 260   |

Sowohl die PCDD-Bildung als auch der PCDD-Abbau reagieren stärker auf eine Änderung der Kupferkonzentration als die Reaktionen im Falle der PCDF, wiederum ein Hinweis auf unterschiedliche Reaktionswege beider Verbindungsklassen.

Der stärkere Einfluß der Kupferkonzentration auf die PCDD-Bildung könnte damit zusammenhängen, daß ein Großteil der PCDD-Bildungsreaktionen eine Folge zweier Reaktionen ist: Herauslösung von Phenytringen und anschließende Kondensation dieser, während für die PCDF nur der direkte Abbau aus der Kohlenstoffstruktur von Bedeutung ist.

Trennt man die PCDD/F-Konzentrationen auf in Anteile, die aus einer Kondensationsreaktion, und Anteile, die auf eine *direkte De-Novo-Synthese* zurückführbar sind (vgl. Kap. 5.1.2), so resultieren, die in Tab. 5.1-31 zusammengefaßten Ergebnisse.

Aus den Werten geht deutlich hervor, daß bei der niedrigsten Kupferkonzentration (0,05 %) der Anteil der Kondensationsreaktion für die PCDD am höchsten ist. In den letzten Kapiteln wurden bei einer Temperatur von 350 °C für den Anteil der Kondensationsreaktion an der PCDD/F-Bildung aus Kohlenstoff Werte kleiner als 28 % erhalten.

Erstaunlich hoch ist auch der Anteil der Kondensationsreaktion für PCDF. Unabhängig von Reaktionstemperatur und -zeit wurden bisher nur Werte kleiner als 3 % erhalten.

Eine Erhöhung der Kupferkonzentration um den Faktor 4 (von 0,05 auf 0,2) bewirkt im Falle der PCDF einen Rückgang der Kondensationsreaktion um 60 % und bei den PCDD um 30 %. Da die  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD-Bildung aus Chlorphenolen gesichert ist, kann der Rückgang der PCDF-Konzentration als Hinweis gewertet werden, daß zumindest ein Ring der PCDF auf Chlorphenole zurückgeführt werden kann.

**Tab. 5.1-31** Konzentrationen [pmol/g MFA] der  $^{12}\text{C}_{12}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}$  und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F der thermischen Versuche mit MFA -F, G und H ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration, Reaktionstemperatur: 350 °C, Reaktionszeit: 1 h

|                   | 0,05 % Cu               | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe |      |
|-------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>             | 47                   | 54                   | 26                                | 127   |      |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 13                   | 13                   | 26                                | 52    | 41 % |
|                   | <i>De-Novo Synthese</i> | 34 45 %              | 41 55 %              |                                   | 75    | 59 % |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>             | 210                  | 390                  | 32                                | 632   |      |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 16                   | 16                   | 32                                | 64    | 10 % |
|                   | <i>De-Novo Synthese</i> | 194 34 %             | 374 66 %             |                                   | 568   | 90 % |

|                   | 0,1 % Cu                | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe |        |
|-------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|--------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>             | 340                  | 550                  | 160                               | 1050  |        |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 80                   | 80                   | 160                               | 320   | 26 %   |
|                   | <i>De-Novo Synthese</i> | 260 36 %             | 470 64 %             |                                   | 730   | 74 %   |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>             | 880                  | 1930                 | 80                                | 2890  |        |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 40                   | 40                   | 80                                | 160   | 5,5 %  |
|                   | <i>De-Novo Synthese</i> | 840 31 %             | 1890 69 %            |                                   | 2730  | 94,5 % |

|                   | 0,2 % Cu                | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe |        |
|-------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|--------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>             | 2170                 | 3920                 | 1050                              | 7140  |        |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 525                  | 525                  | 1050                              | 2100  | 29 %   |
|                   | <i>De-Novo Synthese</i> | 1645 33 %            | 3395 67 %            |                                   | 5040  | 71 %   |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>             | 5060                 | 10840                | 340                               | 16240 |        |
| <b>berechnet</b>  | <i>Kondensation</i>     | 170                  | 170                  | 340                               | 680   | 4,2 %  |
|                   | <i>De-Novo Synthese</i> | 4890 31 %            | 10670 69 %           |                                   | 15560 | 95,8 % |

### 5.1.6 Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Modellflugasche unter Zusatz von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph und <sup>13</sup>C-markiertem Kohlenstoff

Chlorphenole kommen neben anderen Chlorhydroxyverbindungen, wie z.B. Hydroxychloranthracenen, -pyrenen, -naphthalinen (1-3 Chloratome), -diphenylether und -dibenzofuranen auf Flugaschen<sup>77</sup> und in den Abgasen von Müllverbrennungsanlagen<sup>75,79</sup> in signifikanten Mengen vor. Das 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph-Isomer tritt dabei in der höchsten Konzentration auf, bezogen auf die Konzentrationen der restlichen Trichlorphenolisomere als auch auf die Isomere der restlichen Chlorierungsstufen.

Die bisher durchgeführten Versuche mit Modellflugasche, dotiert mit <sup>12</sup>C- und <sup>13</sup>C-markiertem Kohlenstoff zeigen, daß aus Kohlepartikel unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur ganz bestimmte Chlorphenole gebildet werden. Von den Trichlorphenolen wurde ausschließlich 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph gebildet. Ein Teil der gebildeten PCDD kann auf eine Kondensation, der aus Kohlenstoff gebildeten Chlorphenole, unter Abspaltung von zwei Molekülen HCl zurückgeführt werden. Unter der Annahme, daß die <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDD durch Kondensation von - aus beiden Kohlenstoffisotopen intermediär gebildeten - Chlorphenolen handelt, würde man auch bei einer Dotierung der MFA mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph und <sup>13</sup>C-markiertem Kohlenstoff die Bildung von <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDD erwarten.

Entstehen gleichzeitig auch <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDF in den Verhältnissen, in denen sie auf der Modellflugasche gebildet wurden, so würde das bedeuten, daß auch die auf der Modellflugasche aus Kohlenstoff gebildeten <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDF (Kap. 5.1.1 - 5.1.5) auf eine Kondensation von Chlorphenolen zurückzuführen sind.

Um die Reaktion von zugesetzten Chlorphenolen mit intermediär gebildeten Chlorphenolen (<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCPh) zu untersuchen, wurde ein Versuch mit Modellflugasche durchgeführt, die mit <sup>13</sup>C-markiertem Kohlenstoff und 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotiert wurde. Hierzu wurde der MFA-B 1,1 mg 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zugesetzt. Dies entspricht einem „<sup>12</sup>C-Kohlenstoffgehalt“ von 0,4 mg, so daß ein „<sup>12</sup>C“:<sup>13</sup>C-Verhältnis von 1:100 resultiert.

Durch die Verwendung von <sup>13</sup>C-markiertem Kohlenstoff war es möglich, die Kondensationsprodukte (<sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDD/F-Produkte) aus den beiden unterschiedlich kohlenstoffisotopenmarkierten Chlorphenolen von den Reaktionsprodukten zu unterscheiden, die ausschließlich aus zugesetztem Chlorphenol (d.h. <sup>12</sup>C<sub>12</sub>-PCDD/F-Produkte) bzw. aus Kohlenstoff (<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCDD/F-Produkte) gebildet wurden. In nachfolgender Tabelle sind die Gesamtkonzentrationen, der aus <sup>12</sup>C<sub>6</sub>-2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph und <sup>13</sup>C-Kohlenstoff resultierenden Produkte PCPh, PCBz und PCDD/F aufgelistet.

**Tab. 5.1-32** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh, PCBz und PCDD/F nach thermischer Behandlung einer MFA dotiert mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph (1,1 mg/g MFA) und <sup>13</sup>C-markiertem Kohlenstoff (40 mg/g MFA), Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

|      | <sup>12</sup> C | <sup>13</sup> C | <sup>12</sup> C <sub>6</sub> / <sup>13</sup> C <sub>6</sub> |
|------|-----------------|-----------------|-------------------------------------------------------------|
| PCPh | 25000           | 730             | --                                                          |
| PCBz | 19630           | 93190           | --                                                          |
| PCDD | 7110            | 3200            | 1450                                                        |
| PCDF | 160             | 5850            | 200                                                         |

In Tab. 5.1-33 sind die molaren Ausbeuten der Umsetzung von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph und <sup>13</sup>C-Kohlenstoff in die untersuchten Produktklassen angegeben. Die molaren Mengen der <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDD/F wurden je zur Hälfte zu <sup>12</sup>C- bzw. <sup>13</sup>C-PCDD/F addiert. Die Ausbeute an PCDD aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph ist um den Faktor 220 größer als die Ausbeute aus <sup>13</sup>C-Kohlenstoff, während die Ausbeute an PCDF aus <sup>12</sup>C-2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph nur um den Faktor 5,4 höher ist verglichen mit der aus <sup>13</sup>C-Kohlenstoff. Diese hohe Ausbeute an PCDD aus Chlorphenolen bestätigt die Bedeutung der Chlorphenole als Zwischenprodukte bei der PCDD-Bildung aus Kohlenstoff.

**Tab. 5.1-33** Molare Ausbeuten [%] der PCPh, PCBz und PCDD/F nach thermischer Behandlung einer Modellflugasche dotiert mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph (1,1 mg/g) und <sup>13</sup>C-markiertem Kohlenstoff (40 mg/g), Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

|                                          | PCPh   | PCBz  | PCDD   | PCDF   |
|------------------------------------------|--------|-------|--------|--------|
| <sup>12</sup> C-2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph | 0,78   | 1,9   | 0,8    | 0,03   |
| <sup>13</sup> C-Kohlenstoff              | 0,0004 | 0,074 | 0,0036 | 0,0055 |

Mit <sup>13</sup>C-Kohlenstoff wurden die gleichen Chlorphenolisomere erhalten wie bereits in den vorausgegangenen thermischen Experimenten. Vernachlässigbare Mengen (0,01 %) an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph wurden zu 2,4- und 2,6-Cl<sub>2</sub>Ph dechloriert, die Weiterchlorierung von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph führte zu 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph (0,03 %) und Cl<sub>5</sub>Ph (0,7 %). Insgesamt wurden 98,7 % des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph umgesetzt, aber nur 0,8 % in weitere Chlorphenole, 1,9 % in Chlorbenzole, 0,8 % in PCDD und 0,03 % in PCDF.

Für die Chlorbenzole aus <sup>13</sup>C-Kohlenstoff (Tab. 5.1-34) wurde das gleiche Isomerenmuster erhalten, wie in den Versuchen mit Modellflugasche, dotiert mit Kohlenstoff. Das Isomerenmuster der Chlorbenzole aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph unterscheidet sich nur für die Trichlorbenzole von dem der <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-Chlorbenzole aus Kohlenstoff. Die Bildung der beobachteten Chlorbenzole aus Trichlorphenol kann durch eine ipso-Substitution der Hydroxylgruppe gegen eine Wasserstofffunktion erklärt werden, wobei 1,2,3,5-Cl<sub>4</sub>Bz entsteht. Eine schrittweise Dechlorierung dieser Verbindung könnte zur Bildung von 1,2,3-Cl<sub>3</sub>Bz und 1,3-Cl<sub>2</sub>Bz führen. Auf die Bildung von Chlorbenzolen aus Chlorphenolen wird in Kap. 5.3.2 näher eingegangen.

Die Konzentrationen der einzelnen Chlorhomologengruppen der PCPh, PCBz und PCDD/F sind in Tab. 8.10 des Anhangs aufgelistet. Obwohl in 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph bereits drei Kohlenstoffpositionen chloriert sind, weisen die Produkte aus <sup>13</sup>C-Kohlenstoff einen höheren Chlorierungsgrad auf als die Verbindungen, die unter Beteiligung von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph entstanden sind.

Unter den <sup>12</sup>C<sub>12</sub>- und <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDD/F wurden die penta- und hexachlorierten PCDD/F in den höchsten Konzentrationen erhalten, während unter den <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCDD/F die hexa- bis oktachlorierten PCDD/F vorherrschen. Durch Kondensation von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph sollten hauptsächlich Tetrachlordibenzodioxine entstehen. Geringe Konzentration an Tetrachlorphenol - durch Weiterchlorierung aus dem Trichlorphenol entstanden - lassen eine höhere Wahrscheinlichkeit einer Weiterchlorierung der beiden Tetrachlordibenzodioxine zu Penta- bis Oktachlordibenzodioxine vermuten. Die Kondensation von Trichlorphenol mit höher chlorierten Phenolen kann nur eine untergeordnete Rolle spielen.

**Tab. 5.1-34** Prozentuale Verteilung der gebildeten Chlorbenzolisomere innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung einer Modellflugasche, dotiert mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph (1,1 mg/g) und <sup>13</sup>C-markiertem Kohlenstoff (40 mg/g), 300 °C, 2 h

|                            | <sup>12</sup> C-2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph und <sup>13</sup> C-Kohlenstoff |                              |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
|                            | <sup>12</sup> C <sub>6</sub>                                             | <sup>13</sup> C <sub>6</sub> |
| 1,3-Cl <sub>2</sub> Bz     | 85                                                                       | 71                           |
| 1,4-Cl <sub>2</sub> Bz     | 4                                                                        | 11                           |
| 1,2-Cl <sub>2</sub> Bz     | 11                                                                       | 19                           |
| 1,3,5-Cl <sub>3</sub> Bz   | 24                                                                       | 18                           |
| 1,2,4-Cl <sub>3</sub> Bz   | 13                                                                       | 54                           |
| 1,2,3-Cl <sub>3</sub> Bz   | 63                                                                       | 28                           |
| 1,2,3,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 45                                                                       | 39                           |
| 1,2,4,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 33                                                                       | 37                           |
| 1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> Bz | 22                                                                       | 23                           |

In Tab. 5.1-35 sind die Konzentrationen der einzelnen PCDD-Kongeneren aufgelistet. Unter den <sup>12</sup>C<sub>12</sub>-Tetrachlordibenzodioxinen bilden die beiden Isomere 1,3,6,8,- und 1,3,7,9-Cl<sub>4</sub>DD mehr als 96 % der Gesamtsumme an <sup>12</sup>C<sub>12</sub>-Cl<sub>4</sub>DD. Es handelt sich dabei um die aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph direkt und über die *Smiles-Umlagerung* gebildeten Kondensationsprodukte.

Unter den <sup>12</sup>C<sub>12</sub>-Pentachlordibenzodioxinen entstehen bevorzugt vier Isomere: 1,2,4,6,8-, 1,2,4,7,9-, 1,2,3,6,8 und 1,2,3,7,9-Cl<sub>5</sub>DD, die durch eine Kondensation von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph mit 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph erklärbar sind.

Wie aus Tab. 5.1-35 weiter hervorgeht, wurden bei den <sup>12</sup>C<sub>12</sub>-Hexachlordibenzodioxinen die Gruppe aus den 3 Isomeren 1,2,4,6,7,9-, 1,2,4,6,8,9- und 1,2,3,4,6,8-Cl<sub>6</sub>DD mit 94 % der Gesamtsumme bevorzugt gebildet. Diese drei Verbindungen sind im HRGC/HRMS (SP-2331-Säule) nicht weiter auftrennbar und aufgrund der Gegenwart von <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDD war es nicht möglich, diese Probe im HRGC/LRMS (DB-5-Säule) zu messen. Die Proben der thermischen Versuche mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierter Modellflugasche wurden mittels HRGC/LRMS (DB-5-Säule) gemessen: sie zeigten, daß 1,2,3,4,6,8-Cl<sub>6</sub>DD (ca. 80 %) das Hauptisomer unter den Cl<sub>6</sub>DD. Unter den <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-Cl<sub>6</sub>DD ist statistisch gesehen, eine Reaktion von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph mit <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-Pentachlorphenol, dem Hauptchlorphenolisomer aus <sup>13</sup>C-Kohlenstoff, am wahrscheinlichsten, wobei 1,2,3,4,6,8-Cl<sub>6</sub>DD gebildet wird.

Für die <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCDD wurde ein ähnliches Isomerenmuster erhalten, wie bereits für die Versuche mit Modellflugasche, die nur mit Kohlenstoff dotiert waren (Tab. 5.1-14).

Die <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDD in diesem Versuch können sowohl durch Reaktion des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph mit <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-Chlorphenolen als auch mit vorgebildeten Aromaten der Kohlenstoffstruktur reagieren. Die hohe Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph ist deutlich im hohen Anteil der Konzentration folgender Isomere 1,3,6,8-, 1,3,7,9-Cl<sub>4</sub>DD, 1,2,3,6,8-, 1,2,3,7,9-, 1,2,4,6,8-, und 1,2,4,7,9-Cl<sub>5</sub>DD sowie 1,2,3,4,6,8-Cl<sub>6</sub>DD zu sehen (vgl. Tab. 5.1-13). Eine Reaktion zwischen „freien“ Chlorphenolen (hauptsächlich 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph) und „präformierten“ Phenylringen des Kohlenstoffs sollte zur Erhöhung der Konzentration folgender Isomere führen: 1,3,7,8-, 1,2,6,8- und 1,2,7,9-Cl<sub>4</sub>DD führen, was in der Tat auch der Fall ist. Auch die Anteile folgender Isomere sind relativ hoch: 1,2,4,7-, 1,2,4,8-, 1,2,4,6-, 1,2,4,9-, 1,2,3,8- und 1,2,3,9-Cl<sub>4</sub>DD. Diese Isomere können durch eine Kondensation von 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph mit Chlorphenolstrukturen erklärt werden, die noch mit der Kohlenstoffmatrix verbunden sind (vgl. Kap. 5.1.2, Seite 58). Diese Ergebnisse untermauern den bei der PCDD-Bildung aus



Kohlenstoff beschriebenen Reaktionsweg: Reaktion von Chlorphenolen mit aromatischen Ringen, die noch über C-C-Bindungen mit dem Kohlenstoffgerüst verbunden sind.

**Tab. 5.1-35** Prozentuale Verteilung der PCDD-Isomere innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung der mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph (1,1 mg/g) und <sup>13</sup>C-markiertem Kohlenstoff (40 mg/g) dotierten MFA, Reaktionstemperatur: 300 °C, Zeit: 2 h

|                                     | 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph und <sup>13</sup> C-Kohlenstoff |                                                   |                                                                                 |
|-------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
|                                     | <sup>12</sup> C <sub>12</sub> -Cl <sub>4</sub> DD        | <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Cl <sub>4</sub> DD | <sup>12</sup> C <sub>6</sub> / <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -Cl <sub>4</sub> DD |
| 1,3,6,8                             | 63,6                                                     | 20,4                                              | 35,2                                                                            |
| 1,3,7,9                             | 32,8                                                     | 11,3                                              | 24,6                                                                            |
| 1,3,7,8                             | 0,4                                                      | 11,3                                              | 13,7                                                                            |
| 1,3,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8             | 0,3                                                      | 11,3                                              | 5,0                                                                             |
| 1,2,6,8                             | 0,2                                                      | 5,0                                               | 4,9                                                                             |
| 1,4,7,9                             | 0,0                                                      | 1,6                                               | 0,1                                                                             |
| 2,3,7,8                             | 0,0                                                      | 4,6                                               | 0,2                                                                             |
| 1,2,3,7                             | 0,1                                                      | 6,4                                               | 1,0                                                                             |
| 1,2,3,4/1,2,4,6/1,2,4,9/1,2,3,8     | 0,0                                                      | 7,9                                               | 1,6                                                                             |
| 1,2,3,6/1,2,7,9                     | 0,2                                                      | 8,1                                               | 8,4                                                                             |
| 1,4,6,9/1,2,7,8                     | 1,3                                                      | 5,5                                               | 2,9                                                                             |
| 1,2,3,9                             | 0,0                                                      | 3,0                                               | 0,0                                                                             |
| 1,2,6,9                             | 1,0                                                      | 1,2                                               | 2,3                                                                             |
| 1,2,6,7                             | 0,0                                                      | 1,2                                               | 0,0                                                                             |
| 1,2,8,9                             | 0,0                                                      | 1,2                                               | 0,1                                                                             |
|                                     | <sup>12</sup> C <sub>12</sub> -Cl <sub>5</sub> DD        | <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Cl <sub>5</sub> DD | <sup>12</sup> C <sub>6</sub> / <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -Cl <sub>5</sub> DD |
| 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9                 | 49,0                                                     | 30,2                                              | 44,9                                                                            |
| 1,2,3,6,8                           | 27,3                                                     | 19,1                                              | 26,4                                                                            |
| 1,2,4,7,8                           | 0,3                                                      | 8,3                                               | 1,5                                                                             |
| 1,2,3,7,9                           | 21,8                                                     | 13,2                                              | 22,0                                                                            |
| 1,2,4,6,9/1,2,3,4,7                 | 0,6                                                      | 4,9                                               | 1,5                                                                             |
| 1,2,3,7,8                           | 0,2                                                      | 9,6                                               | 1,3                                                                             |
| 1,2,3,6,9                           | 0,2                                                      | 2,1                                               | 0,3                                                                             |
| 1,2,4,6,7                           | 0,1                                                      | 2,5                                               | 0,5                                                                             |
| 1,2,4,8,9                           | 0,1                                                      | 2,5                                               | 0,5                                                                             |
| 1,2,3,4,6                           | 0,2                                                      | 0,7                                               | 0,3                                                                             |
| 1,2,3,6,7                           | 0,1                                                      | 3,2                                               | 0,4                                                                             |
| 1,2,3,8,9                           | 0,1                                                      | 3,7                                               | 0,5                                                                             |
|                                     | <sup>12</sup> C <sub>12</sub> -Cl <sub>6</sub> DD        | <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Cl <sub>6</sub> DD | <sup>12</sup> C <sub>6</sub> / <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -Cl <sub>6</sub> DD |
| 1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9/1,2,3,4,6,8 | 94,0                                                     | 38,0                                              | 78,7                                                                            |
| 1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9             | 4,0                                                      | 15,6                                              | 14,3                                                                            |
| 1,2,3,4,7,8                         | 0,2                                                      | 19,1                                              | 2,5                                                                             |
| 1,2,3,6,7,8                         | 0,9                                                      | 5,7                                               | 1,9                                                                             |
| 1,2,3,4,6,9                         | 0,1                                                      | 10,1                                              | 0,3                                                                             |
| 1,2,3,7,8,9                         | 0,7                                                      | 8,2                                               | 1,6                                                                             |
| 1,2,3,4,6,7                         | 0,1                                                      | 3,3                                               | 0,7                                                                             |
|                                     | <sup>12</sup> C <sub>12</sub> -Cl <sub>7</sub> DD        | <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Cl <sub>7</sub> DD | <sup>12</sup> C <sub>6</sub> / <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -Cl <sub>7</sub> DD |
| 1,2,3,4,6,7,9                       | 57,0                                                     | 49,7                                              | 51,0                                                                            |
| 1,2,3,4,6,7,8                       | 43,0                                                     | 50,3                                              | 49,0                                                                            |

Aufgrund der hohen Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph erwartet man hier eine bevorzugte Bildung von <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDF, die gemäß dem von Sidhu (Tab.5.1-17) vorgeschlagenen Mechanismus aufgebaut werden. Aufgrund der Blockierung beider ortho-Positionen ist eine Kondensation gemäß Born und Mulder (vgl. Kap. 2, Seite 14) unwahrscheinlich<sup>116</sup>.

In der Tat stellen 1,3,6,8- und 2,4,6,8-Cl<sub>4</sub>DF eindeutig Hauptisomere dar. Die beiden anderen in hohen Konzentrationen gebildeten Isomere können durch Kondensation von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph mit einem Chlorbenzolisomer (vgl. Tab. 5.1-16) erklärt werden.

Auch die Ergebnisse unter den  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -Penta- bis Heptachlordibenzofuranen sprechen für eine Kondensation zwischen Chlorphenolen über eine Diphenyletherstufe als Zwischenverbindung.

**Tab. 5.1-36** *Prozentuale Verteilung der PCDF-Isomere innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung der mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph-dotierter MFA (1,1 mg/g MFA) und  $^{13}\text{C}$ -markiertem Kohlenstoff (40 mg/g MFA), Reaktionstemperatur: 300 °C, Zeit: 2 h*

|                                 | 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph und $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff |                                           |                                                        |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
|                                 | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_4\text{DF}$                 | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_4\text{DF}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_4\text{DF}$ |
| 1,3,6,8                         | 8,6                                                       | 4,5                                       | 11,8                                                   |
| 1,3,7,8                         | 0,0                                                       | 6,7                                       | 2,4                                                    |
| 1,4,6,8                         | 17,1                                                      | 1,8                                       | 2,1                                                    |
| 1,3,4,8                         | 21,4                                                      | 1,4                                       | 0,4                                                    |
| 1,2,4,6/1,2,6,8                 | 0,0                                                       | 3,1                                       | 5,3                                                    |
| 1,6,7,8/1,2,3,4                 | 0,0                                                       | 6,3                                       | 4,9                                                    |
| 2,4,6,8/1,2,3,8/1,4,6,7/1,2,3,6 | 7,9                                                       | 9,5                                       | 25,3                                                   |
| 1,2,4,9                         | 14,1                                                      | 10,1                                      | 15,9                                                   |
| 2,4,6,7                         | 13,3                                                      | 8,0                                       | 15,5                                                   |
| 2,3,4,7                         | 7,1                                                       | 6,3                                       | 1,8                                                    |
| 2,3,7,8                         | 0,0                                                       | 3,8                                       | 0,4                                                    |
| 2,3,4,6                         | 4,6                                                       | 3,7                                       | 1,1                                                    |
| 2,3,6,7                         | 2,7                                                       | 4,1                                       | 1,0                                                    |
| 1,2,8,9                         | 3,1                                                       | 4,0                                       | 1,0                                                    |
|                                 | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DF}$                 | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DF}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_5\text{DF}$ |
| 1,3,4,6,8                       | 6,1                                                       | 3,9                                       | 13,2                                                   |
| 1,2,4,6,8                       | 7,6                                                       | 5,9                                       | 19,5                                                   |
| 1,2,3,6,8/1,3,4,7,8             | 18,2                                                      | 9,2                                       | 18,3                                                   |
| 1,2,4,7,8                       | 2,6                                                       | 5,6                                       | 2,0                                                    |
| 1,2,3,6,9                       | 20,9                                                      | 2,1                                       | 0,2                                                    |
| 2,3,4,6,8                       | 3,1                                                       | 8,9                                       | 26,4                                                   |
| 2,3,4,7,8                       | 4,3                                                       | 7,6                                       | 1,5                                                    |
| 2,3,4,6,7                       | 8,6                                                       | 6,3                                       | 1,3                                                    |
|                                 | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DF}$                 | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DF}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{DF}$ |
| 1,2,3,4,6,8                     | 38,7                                                      | 7,0                                       | 56,8                                                   |
| 1,3,4,6,7,8                     | 5,6                                                       | 7,8                                       | 5,9                                                    |
| 1,2,4,6,7,8                     | 6,6                                                       | 10,3                                      | 6,7                                                    |
| 1,2,4,6,7,9                     | 2,3                                                       | 8,6                                       | 1,7                                                    |
| 1,2,3,7,8/1,2,3,4,7,9           | 2,3                                                       | 11,5                                      | 7,7                                                    |
| 1,2,3,6,7,8                     | 9,6                                                       | 8,3                                       | 5,1                                                    |
| 1,2,4,6,8,9                     | 7,7                                                       | 5,0                                       | 1,3                                                    |
| 1,2,3,4,6,7                     | 6,3                                                       | 3,9                                       | 3,5                                                    |
| 1,2,3,6,7,9                     | 1,5                                                       | 6,6                                       | 1,3                                                    |
| 1,2,3,4,6,9/1,2,3,6,8,9         | 3,2                                                       | 9,7                                       | 2,0                                                    |
| 1,2,3,7,8,9                     | 0,8                                                       | 5,1                                       | 0,5                                                    |
| 2,3,4,6,7,8                     | 13,3                                                      | 8,3                                       | 6,1                                                    |
|                                 | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_7\text{DF}$                 | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_7\text{DF}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_7\text{DF}$ |
| 1,2,3,4,6,7,8                   | 57,5                                                      | 30,4                                      | 57,4                                                   |
| 1,2,3,4,6,7,9                   | 14,7                                                      | 25,4                                      | 14,2                                                   |
| 1,2,3,4,6,8,9                   | 15,4                                                      | 25,6                                      | 18,4                                                   |
| 1,2,3,4,7,8,9                   | 12,4                                                      | 18,7                                      | 10,0                                                   |

Zwar wird 2,4,6,8-Cl<sub>4</sub>DF zusammen mit drei weiteren Isomeren eluiert, aber die Befunde der höheren Chlorierungsgrade zeigen deutlich, daß bei einem Überangebot an Chlorphenolen verglichen mit Chlorbenzolen, auch die PCDF, die durch Kondensation zweier Phenylringe entstehen, ähnlich wie die PCDD aus Chlorphenolen aufgebaut werden.

### 5.1.7 Bildung von PCPh, PCBz und PCDD/F auf Flugaschen unter Zusatz von $^{13}\text{C}$ -markiertem Kohlenstoff

Die Experimente mit Modellflugasche, dotiert mit amorphem  $^{12}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -markiertem Kohlenstoff zeigen, daß im untersuchten Temperatur- und Zeitbereich (250 – 400 °C, 15 - 240 min) mindestens 18 % der PCDD durch Kondensation von aromatischen  $\text{C}_6$ -Verbindungen entstehen, während die PCDF direkt als bereits „präformierte“ Strukturen aus der Kohlenstoffmatrix herausgelöst werden.

Stieglitz et.al.<sup>42</sup> zeigten, daß auf Flugaschen, deren nativer Kohlenstoff oxidativ entfernt wurde, zugesetzter amorpher  $^{12}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -markierter Kohlenstoff ca. 20 % gemischtringige PCDD und 1 % gemischtringige PCDF liefert.

Nachdem nun gezeigt wurde, daß sowohl auf Flugasche<sup>42</sup> und Modellflugasche  $^{12}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -markierter Kohlenstoff zur Bildung von  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F führt, muß nun noch geklärt werden, ob die erhaltenen Ergebnisse auch auf native Kohlenstoffpartikel (Restkohlenstoff der Flugasche) und  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff übertragbar sind.

Der Restkohlenstoff auf realen Flugaschen ist mit der Flugasche auf eine komplexe Art vermischt und steht in direktem Kontakt mit den für die PCDD/F-Bildung verantwortlichen Katalysatoren. Schwarz<sup>49</sup> zeigte, daß in Flugaschen diverse Modifikationen von Kohlenstoff, wie z.B. fadenförmige und amorphe Kohlenstoffpartikel, nebeneinander vorliegen. Daneben liegt der Kohlenstoff in Silikat eingebettet vor.

Im Falle der Modellflugasche befindet sich nur die Oberfläche des Kohlenstoffs mit dem zugesetzten Kupfer(II)chlorid in direktem Kontakt. Daher sind Abweichungen von den bisherigen Ergebnissen denkbar.

Die bereits durchgeführten Versuche mit Modellflugasche zeigten neben dem Bildungspotential dieses amorphen Kohlenstoffs zu PCPh, PCBz und PCDD/F weitere Parallelen zum Reaktionsverhalten des Restkohlenstoffs auf, wie z.B. Umsatz, Homologen- und Isomerenmuster und PCDD/PCDF-Verhältnis. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß auf Flugasche die Reaktionsmechanismen der PCDD/F-Bildung aus Kohlenstoff ähnlich ablaufen.

Die bisherigen Schlußfolgerungen können durch weitere Versuche belegt werden, bei denen gemischtringige PCDD/F-Moleküle entstehen, deren eine Hälfte auf nativen Kohlenstoff und die andere Hälfte auf  $^{13}\text{C}$ -markierten Kohlenstoff zurückgeführt werden kann.

Daher wurden thermische Versuche mit realen Flugaschen durchgeführt, die mit  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff dotiert wurden. Die beiden ausgewählten Flugaschen: GP-FA und EPA-FA unterscheiden sich sowohl im Kohlenstoffgehalt als auch in ihrer Herkunft. Die GP-FA stammt aus dem Elektrofilter einer kommunalen Hausmüllverbrennungsanlage in Göppingen (Baden-Württemberg) und enthält noch 4,2 % Restkohlenstoff, während die EPA-FA mit 1,75 % nativem Kohlenstoff von Anlagen aus den USA bezogen wurde.

Zur Entfernung vorhandener Verunreinigungen (vor allem PCPh, PCBz und PCDD/F) wurden beide Flugaschen in einer Heiß-Soxhlet Apparatur 24 h mit Toluol extrahiert. Die nach der Reinigung noch gefundenen PCPh-, PCBz- und PCDD/F-Konzentrationen sind als Blindwerte in Tab 5.1-37 und die Zusammensetzung beider Flugaschen in Tab. 3.1-2 aufgeführt.

Die zudotierte Menge an  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff wurde so gewählt, daß das molare Verhältnis von nativem Kohlenstoff auf der Flugasche zu zugesetztem  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff gleich eins ist. Die EPA-FA wurde mit 19 mg  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff (1,458 mmol) und die GP-FA mit 45,6 mg (3,5 mmol) pro Gramm Flugasche dotiert.

Die Versuche wurden in einer Sauerstoff/Helium-Atmosphäre (20 %  $\text{O}_2$ /80 % He) durchgeführt, deren Wassergehalt 150 mg/l Gasmischung betrug. Zum Vergleich der Daten und zur Überprüfung ob der  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff einen Einfluß auf die Konzentrationen der  $^{12}\text{C}$ -Verbindungen hat, wurden die Versuche mit beiden Flugaschen unter den gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt, ohne daß  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff zugefügt wurde.

Die Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen der PCPh, PCBz und PCDD/F der thermischen Versuche mit und ohne  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff Dotierung sind in Tab. 8.12 des Anhangs aufgelistet, diejenigen der Gesamtkonzentrationen in Tab. 5.1-37 zusammengefaßt.

**Tab. 5.1-37** Konzentrationen [ng/g FA] der PCPh, PCBz und PCDD/F nach thermischer Behandlung der EPA-FA und GP-FA bei 350 °C und 1 h Reaktionszeit mit und ohne Zusatz von  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff

|                                         | EPA-Flugasche |                                    |                                                                                 | GP-Flugasche |                                    |                                                                                 |
|-----------------------------------------|---------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
|                                         | Blindwert     | ohne $^{13}\text{C}$<br>nur Rest-C | Zugabe von $^{13}\text{C}$<br>$^{12}\text{C}_{\text{nat.}}:^{13}\text{C} = 1:1$ | Blindwert    | ohne $^{13}\text{C}$<br>nur Rest-C | Zugabe von $^{13}\text{C}$<br>$^{12}\text{C}_{\text{nat.}}:^{13}\text{C} = 1:1$ |
| $^{12}\text{C}_6$ -PCPh                 | 70            | 280                                | 990                                                                             | 310          | 1950                               | 1580                                                                            |
| $^{13}\text{C}_6$ -PCPh                 | --            | --                                 | 300                                                                             | --           | --                                 | 980                                                                             |
| $^{12}\text{C}_6$ -PCBz                 | 100           | 55510                              | 64490                                                                           | 70           | 138460                             | 178730                                                                          |
| $^{13}\text{C}_6$ -PCBz                 | --            | --                                 | 77360                                                                           | --           | --                                 | 127460                                                                          |
| $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD              | 130           | 700                                | 330                                                                             | 27           | 590                                | 430                                                                             |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD              | --            | --                                 | 440                                                                             | --           | --                                 | 460                                                                             |
| $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD | --            | --                                 | 400                                                                             | --           | --                                 | 330                                                                             |
| $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF              | 27            | 1570                               | 1140                                                                            | 14           | 5220                               | 2940                                                                            |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF              | --            | --                                 | 1820                                                                            | --           | --                                 | 2970                                                                            |
| $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF | --            | --                                 | 160                                                                             | --           | --                                 | 260                                                                             |

Die um den Faktor 2 erhöhte Konzentration an  $^{13}\text{C}_6$ -PCPh, -PCBz und  $^{12}\text{C}_{12}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}$ - und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF auf GP-FA verglichen mit den Konzentrationen dieser Verbindungen auf EPA-FA ist auf die doppelt so hohe Menge an eingesetztem  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff auf GP-FA zurückzuführen.

Während auf beiden Flugaschen die Konzentration der  $^{12}\text{C}_6$ -Chlorphenole um den Faktor 2 größer als die der  $^{13}\text{C}_6$ -Chlorphenole ist, entstehen die  $^{12}\text{C}_6$ - und  $^{13}\text{C}_6$ -Chlorbenzole in ähnlichen Mengen. Aufgrund der geringen PCPh-Konzentration auf EPA-FA würde man eine geringere PCDD-Bildung erwarten. Die Ergebnisse zeigen aber, daß auf EPA- und GP-FA ähnliche PCDD-Konzentrationen entstehen. Die gleichen Ausbeuten an  $^{13}\text{C}_{12}$ - und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD auf EPA-FA und GP-FA - obwohl die eingesetzte Menge an  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff auf EPA-FA nur halb so groß war als auf GP-FA - könnte mit der erhöhten Konzentration an Kupfer auf EPA-FA verglichen mit GP-FA (vgl. Tab. 3.1-2) zusammenhängen.

Da ein bestimmter Anteil der PCDD auf eine Kondensation von Chlorphenolen zurückgeführt werden kann, sollte man erwarten, daß bei Zugabe von  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff der Anteil der  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD (PCDD aus nativem Kohlenstoff) an der Gesamtsumme der PCDD abnimmt. Die aus  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff gebildeten  $^{13}\text{C}_6$ -PCPh reagieren mit den  $^{12}\text{C}_6$ -PCPh, wodurch die Konzentration an  $^{12}\text{C}_6$ -PCPh für die  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD-Bildung erniedrigt ist. Interessant ist, daß die Menge an PCDF in gleichem Maß abnimmt, obwohl Chlorphenole für die PCDF eine untergeordnete Rolle spielen. Im Falle der EPA-FA ist die Abnahme an  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF bei Zugabe von  $^{13}\text{C}_{12}$ -Kohlenstoff nicht so stark ausgeprägt. Dagegen führt der  $^{13}\text{C}_{12}$ -Kohlenstoff auf GP-FA zu einer Reduktion der  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF-Konzentration um 40 %. Der hohe PCDF-Wert des Versuches mit GP-FA ohne  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff Dotierung wurde durch einen Wiederholungsversuch bestätigt.

Der Zusatz von  $^{13}\text{C}$ -markiertem Kohlenstoff hat keinen Einfluß auf das Homologenprofil der PCDD/F der EPA- und GP-FA. Auf der EPA-FA wurden  $\text{Cl}_5\text{DD}$ ,  $\text{Cl}_6\text{DD}$  und  $\text{Cl}_4\text{DF}$  bis  $\text{Cl}_6\text{DF}$  in den höchsten Konzentrationen erhalten. Auf der GP-FA dominieren die niederchlorierten Spezies, für die PCDD sind es die  $\text{Cl}_5\text{DD}$  und für die PCDF die  $\text{Cl}_4\text{DF}$ .

Erstaunlich ist, daß der Chlorierungsgrad der  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F abhängig von der Flugasche ist. Auf EPA-FA sind die  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F höherchloriert als auf GP-FA. Bezüglich des Chlorierungsgrades der  $^{13}\text{C}_6$ -PCPh und -PCBz kann allerdings keine eindeutige Aussage gemacht werden. Auf der GP-FA sind knapp 90 % der  $^{13}\text{C}_6$ -PCPh pentachloriert, dagegen sind auf der EPA-FA 64 % der  $^{13}\text{C}_6$ -PCPh tetrachloriert und 36 % pentachloriert.

Milligan et.al. fanden in Experimenten mit Flugasche dotiert mit  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff (Aldrich) Unterschiede im Homologen- und Isomerenmuster zwischen Produkten aus nativem und  $^{13}\text{C}$ -markiertem Kohlenstoff<sup>41</sup>. Die PCDD/F-Produkte aus letzterem waren höherchloriert als die Produkte aus dem Restkohlenstoff der Flugasche.

Wie bereits für die Bildung von Chlorphenolen auf kohlenstoffdotierter Modellflugasche beschrieben, wurde auch auf beiden Flugaschen jeweils nur 1 Isomer jeder Chlorierungsstufe erhalten - sowohl für die Chlorphenole gebildet aus Restkohlenstoff als auch aus dem zugesetzten  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff.

Während unter den  $^{12}\text{C}_6$ -Chlorphenolen bevorzugt Trichlorphenol gebildet wird, dominieren unter den  $^{13}\text{C}_6$ -Chlorphenolen bevorzugt Tetra- und Pentachlorphenol (Tab. 8.12).

**Tab. 5.1-38** Prozentuale Verteilung der gebildeten Chlorbenzolisomere innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung der GP- und EPA-FA mit und ohne Zusatz von  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff ( $^{12}\text{C}_{\text{nat.}}:^{13}\text{C} = 1:1$ ) bei 350 °C und 1 h Reaktionszeit

|                            | EPA - FA          | EPA - FA + $^{13}\text{C}$ |                   | GP - FA           | GP - FA + $^{13}\text{C}$ |                   |
|----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|
|                            | $^{12}\text{C}_6$ | $^{12}\text{C}_6$          | $^{13}\text{C}_6$ | $^{12}\text{C}_6$ | $^{12}\text{C}_6$         | $^{13}\text{C}_6$ |
| 1,3-Cl <sub>2</sub> Bz     | 14                | 10                         | 18                | 7                 | 10                        | 14                |
| 1,4-Cl <sub>2</sub> Bz     | 2                 | 3                          | 14                | 3                 | 4                         | 2                 |
| 1,2-Cl <sub>2</sub> Bz     | 84                | 87                         | 68                | 90                | 87                        | 84                |
| 1,3,5-Cl <sub>3</sub> Bz   | 6                 | 4                          | 9                 | 5                 | 5                         | 6                 |
| 1,2,4-Cl <sub>3</sub> Bz   | 37                | 36                         | 59                | 49                | 53                        | 37                |
| 1,2,3-Cl <sub>3</sub> Bz   | 57                | 60                         | 32                | 47                | 42                        | 57                |
| 1,2,3,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 28                | 35                         | 40                | 31                | 29                        | 28                |
| 1,2,4,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 43                | 24                         | 27                | 31                | 35                        | 43                |
| 1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> Bz | 29                | 41                         | 33                | 37                | 36                        | 29                |

Analog den Ergebnissen für die  $^{13}\text{C}_6$ -Chlorphenole dominieren auch unter den Chlorbenzolen die höheren Chlorierungsgrade für die  $^{13}\text{C}$ -markierten Produkte und die niederen Chlorierungsgrade für die Chlorbenzole aus nativem Kohlenstoff der Flugasche. Unter den  $^{12}\text{C}_6$ -Chlorbenzolen wurden Tri- und Tetrachlorbenzole in den höchsten Konzentrationen gebildet. Aus  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff wurden auf EPA-FA bevorzugt Tetra- und Pentachlorbenzole und auf GP-FA Tri- bis Pentachlorbenzole erhalten.

Interessant ist, daß das Isomerenmuster der  $^{13}\text{C}_6$ -Chlorbenzole auf realer Flugasche sich von demjenigen auf Modellflugasche unterscheidet. Auf beiden Flugaschen wird die Bildung von 1,2-Cl<sub>2</sub>Bz favorisiert. Das Isomerenmuster der Tri- und Tetrachlorbenzole der EPA-FA ist mit demjenigen auf Modellflugasche vergleichbar. Für GP-FA wurden für die Chlorierungsgrade Dichlor bis Tetrachlor Isomerenmuster erhalten, die von denjenigen auf Flugasche abweichen. Dies deutet darauf, daß auf Flugasche zusätzliche Reaktionen ablaufen bzw. daß auf Modellflugasche mit CuCl<sub>2</sub> nur ein bestimmtes Spektrum an Reaktionen erfaßt wird.

Wird wie in den vorherigen Kapiteln die gebildete PCDD/F-Menge aufgeteilt in Produkte aus Kondensationsreaktionen von aromatischen C<sub>6</sub>-Molekülen und Produkte aus einer *direkten De-Novo-Synthese* (Tab. 5.1-39) so erhält man relativ hohe Werte für die Kondensationsreaktion auf Flugaschen verglichen mit Modellflugasche. Das heißt, daß auf Flugaschen die PCDD-Bildung über Kondensationsreaktionen von Chlorphenolen stärker ausgeprägt ist als die direkte *De-Novo-Synthese*. Das könnte damit zusammenhängen, daß im nativen Kohlenstoff der Flugaschen mehr „Chlorphenolstrukturen“ vorliegen als im verwendeten amorphen Kohlenstoff.

Bezogen auf die Gesamtsumme der PCDD bzw. PCDF beträgt auf EPA-FA der Anteil der gemischtringigen PCDD 34 % bzw. der an PCDF 4,3 %. Dies entspricht einem Anteil von 68 % Kondensationsreaktionen bei der Bildung von PCDD. Erstaunlich hoch ist der Anteil an gemischtringigen PCDF, verglichen mit dem Anteil auf Modellflugasche ist er um den Faktor 4 erhöht.

Während auf EPA-FA das Verhältnis  $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD/F/ $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F für die *direkte De-Novo-Synthese* um 25 % vom erwarteten Verhältnis abweicht, entspricht es auf GP-FA ziemlich genau dem eingesetzten Kohlenstoffverhältnis.

**Tab. 5.1-39** Konzentrationen [pmol/g FA] der  $^{12}\text{C}_{12}$ -,  $^{13}\text{C}_{12}$ - und  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F der thermischen Versuche mit Flugaschen dotiert mit  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff ( $^{12}\text{C}_{\text{nat.}}:^{13}\text{C}=1:1$ ) bei 350 °C und 1 h Reaktionszeit

|                   | EPA - FA + $^{13}\text{C}$ | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe       |             |
|-------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>                | <b>900</b>           | <b>1130</b>          | <b>1060</b>                       | <b>3090</b> |             |
| <i>berechnet</i>  | <i>Kondensation</i>        | 530                  | 530                  | 1060                              | 2120        | <b>69 %</b> |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i>    | 370 38 %             | 600 62 %             |                                   | 970         | <b>31 %</b> |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>                | <b>3410</b>          | <b>4800</b>          | <b>460</b>                        | <b>8670</b> |             |
| <i>berechnet</i>  | <i>Kondensation</i>        | 230                  | 230                  | 460                               | 920         | <b>11 %</b> |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i>    | 3180 41 %            | 4570 59 %            |                                   | 7750        | <b>89 %</b> |

|                   | GP - FA + $^{13}\text{C}$ | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | Summe        |             |
|-------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|--------------|-------------|
| <b>Experiment</b> | <b>PCDD</b>               | <b>1190</b>          | <b>1250</b>          | <b>900</b>                        | <b>3340</b>  |             |
| <i>berechnet</i>  | <i>Kondensation</i>       | 450                  | 450                  | 900                               | 1800         | <b>54 %</b> |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i>   | 740 48 %             | 800 52 %             |                                   | 1540         | <b>46 %</b> |
| <b>Experiment</b> | <b>PCDF</b>               | <b>8990</b>          | <b>8160</b>          | <b>800</b>                        | <b>17950</b> |             |
| <i>berechnet</i>  | <i>Kondensation</i>       | 400                  | 400                  | 800                               | 1600         | <b>9 %</b>  |
|                   | <i>De-Novo-Synthese</i>   | 8590 52 %            | 7760 48 %            |                                   | 16350        | <b>91 %</b> |

Obwohl der Anteil der Kondensationsreaktion an der PCDD-Bildung auf Flugasche höher als auf Modellflugasche ist, sind die direkten Chlorphenolkondensationsprodukte (fett markierten PCDD-Isomere in Tab. 5.1-40) erniedrigt gegenüber denen auf Modellflugasche. Zum besseren Vergleich sind hier die  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD-Werte aus Tab. 5.1-14 mitaufgeführt. Die Konzentrationen der PCDD-Isomere, die auf eine Kondensation zwischen auf der Kohlenstoffoberfläche adsorbierten Chlorphenolen und aromatischen  $\text{C}_6$ -Ringen, die noch Teil der Kohlenstoffmatrix sind, zurückgeführt werden können, sind dagegen auf realer Flugasche erhöht. Dies bestätigt wieder die Vermutung, daß Restkohlenstoff viele hydroxyl- bzw. sauerstoffenthaltende Gruppen enthält.

**Tab. 5.1-40** Prozentuale Verteilung der PCDD Isomere innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung der EPA-FA dotiert mit  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff ( $^{12}\text{C}_{\text{nat.}}:^{13}\text{C}=1:1$ ) bei 350 °C und 1 h Reaktionszeit; ↑ bzw. ↓ kennzeichnen Konzentrationszunahme bzw. -abnahme gegenüber Experimenten mit MFA (rechte Spalte)

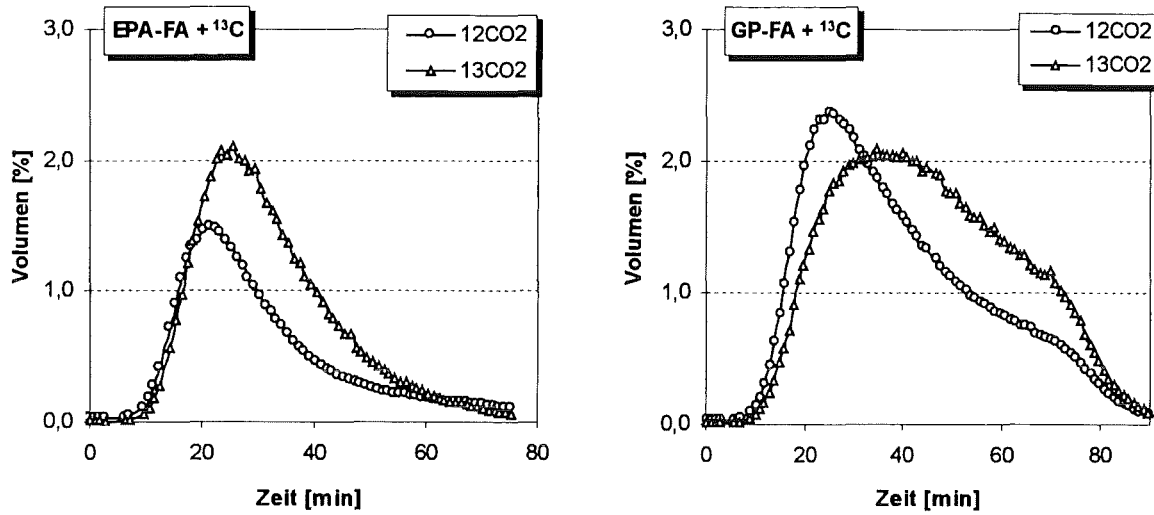
|                                     | EPA-FA + $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff<br>$^{12}\text{C}_{\text{nat.}}:^{13}\text{C}=1:1$ |                                           |                                                        | MFA<br>$^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$               |
|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
|                                     | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_4\text{DD}$                                                | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_4\text{DD}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_4\text{DD}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_4\text{DD}$ |
| 1,3,6,8                             | 13,4                                                                                     | 5,7                                       | 8,5 ↓                                                  | 20,0                                                   |
| 1,3,7,9                             | 9,7                                                                                      | 5,7                                       | 7,6 ↓                                                  | 12,1                                                   |
| 1,3,7,8                             | 16,2                                                                                     | 16,1                                      | 16,3 ↑                                                 | 13,9                                                   |
| 1,3,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8             | 16,0                                                                                     | 14,1                                      | 14,9 ↑                                                 | 13,2                                                   |
| 1,2,6,8                             | 6,6                                                                                      | 5,4                                       | 6,0 ↑                                                  | 4,6                                                    |
| 1,4,7,9                             | 2,6                                                                                      | 3,3                                       | 2,4                                                    | 1,1                                                    |
| 2,3,7,8                             | 5,0                                                                                      | 6,8                                       | 3,9                                                    | 1,4                                                    |
| 1,2,3,7                             | 7,4                                                                                      | 6,3                                       | 8,5 ↑                                                  | 5,9                                                    |
| 1,2,3,4/1,2,4,6/1,2,4,9/1,2,3,8     | 10,8                                                                                     | 8,8                                       | 8,0 ↓                                                  | 9,9                                                    |
| 1,2,3,6/1,2,7,9                     | 4,8                                                                                      | 8,5                                       | 10,1 ↑                                                 | 7,8                                                    |
| 1,4,6,9/1,2,7,8                     | 2,5                                                                                      | 10,1                                      | 5,9                                                    | 3,3                                                    |
| 1,2,3,9                             | 1,5                                                                                      | 2,8                                       | 3,6 ↑                                                  | 3,2                                                    |
| 1,2,6,9                             | 1,1                                                                                      | 2,5                                       | 1,4                                                    | 0,9                                                    |
| 1,2,6,7                             | 1,5                                                                                      | 2,0                                       | 1,7                                                    | 2,0                                                    |
| 1,2,8,9                             | 0,7                                                                                      | 1,8                                       | 1,1                                                    | 0,6                                                    |
|                                     | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DD}$                                                | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_5\text{DD}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_5\text{DD}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_5\text{DD}$ |
| 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9                 | 23,4                                                                                     | 16,1                                      | 21,6 ↓                                                 | 27,7                                                   |
| 1,2,3,6,8                           | 11,9                                                                                     | 8,8                                       | 13,2 ↓                                                 | 19,0                                                   |
| 1,2,4,7,8                           | 10,3                                                                                     | 11,6                                      | 11,8 ↑                                                 | 5,4                                                    |
| 1,2,3,7,9                           | 12,1                                                                                     | 9,1                                       | 13,3 ↓                                                 | 14,0                                                   |
| 1,2,4,6,9/1,2,3,4,7                 | 7,0                                                                                      | 6,1                                       | 6,0 ↓                                                  | 8,7                                                    |
| 1,2,3,7,8                           | 10,3                                                                                     | 13,4                                      | 9,7 ↑                                                  | 8,3                                                    |
| 1,2,3,6,9                           | 3,1                                                                                      | 3,3                                       | 4,4 ↑                                                  | 1,9                                                    |
| 1,2,4,6,7                           | 4,7                                                                                      | 4,8                                       | 4,3 ↑                                                  | 2,7                                                    |
| 1,2,4,8,9                           | 5,2                                                                                      | 5,6                                       | 3,8 ↑                                                  | 2,1                                                    |
| 1,2,3,4,6                           | 2,4                                                                                      | 2,3                                       | 2,6 ↑                                                  | 2,2                                                    |
| 1,2,3,6,7                           | 4,7                                                                                      | 9,3                                       | 4,5 ↑                                                  | 3,5                                                    |
| 1,2,3,8,9                           | 4,8                                                                                      | 9,7                                       | 4,9 ↑                                                  | 4,6                                                    |
|                                     | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DD}$                                                | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_6\text{DD}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{DD}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_6\text{DD}$ |
| 1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9/1,2,3,4,6,8 | 36,2                                                                                     | 27,7                                      | 34,4 ↓                                                 | 42,5                                                   |
| 1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9             | 31,8                                                                                     | 35,7                                      | 32,7 ↓                                                 | 29,7                                                   |
| 1,2,3,4,7,8                         | 6,0                                                                                      | 8,3                                       | 6,2                                                    | 8,9                                                    |
| 1,2,3,6,7,8                         | 7,9                                                                                      | 9,5                                       | 6,9 ↓                                                  | 1,4                                                    |
| 1,2,3,4,6,9                         | 2,3                                                                                      | 2,1                                       | 4,7                                                    | 1,9                                                    |
| 1,2,3,7,8,9                         | 7,8                                                                                      | 9,3                                       | 8,0 ↓                                                  | 9,2                                                    |
| 1,2,3,4,6,7                         | 7,9                                                                                      | 7,6                                       | 7,2                                                    | 6,4                                                    |
|                                     | $^{12}\text{C}_{12}\text{-Cl}_7\text{DD}$                                                | $^{13}\text{C}_{12}\text{-Cl}_7\text{DD}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_7\text{DD}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6\text{-Cl}_7\text{DD}$ |
| 1,2,3,4,6,7,9                       | 52,6                                                                                     | 49,4                                      | 50,0                                                   | 45,6                                                   |
| 1,2,3,4,6,7,8                       | 47,4                                                                                     | 50,6                                      | 50,0                                                   | 54,4                                                   |

Das Konzentrationsprofil (in Volumenprozent) von  $^{12}\text{CO}_2$  (aus Restkohlenstoff der Flugasche) und  $^{13}\text{CO}_2$  (aus  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Abb. 5.1-16) veranschaulicht, daß die Oxidation des nativen und zugesetzten  $^{13}\text{C}$ -markierten Kohlenstoffs quantitativ in ähnlichem Ausmaß stattfindet.

Gemeinsam ist den beiden Diagrammen, daß das Maximum der Konzentration an  $^{13}\text{CO}_2$  zeitlich gegenüber dem von  $^{12}\text{CO}_2$  um ein paar Minuten versetzt ist. Der Kohlenstoffabbrand war in beiden Versuchen um 30 % höher für den  $^{13}\text{C}$ -markierten Kohlenstoff als für den nativen Kohlenstoff der Flugasche. Bei der thermischen Behandlung der EPA-FA wurden



50 % des Restkohlenstoffs und 70 % des  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffs zu  $\text{CO}_2$  oxidiert und im Falle der GP-FA waren es 27 bzw. 37 %.



**Abb. 5.1-16** Vergleich der Kohlenstoffoxidation von Restkohlenstoff und zugesetztem  $^{13}\text{C}$ -markiertem Kohlenstoff der EPA-FA und GP-FA anhand der online-Messung des Hauptproduktes Kohlendioxid bei 350 °C und 1 Stunde Reaktionszeit

## 5.2 Umsetzung von 2,4,6-Trichlorphenol auf Flugasche und Modellflugasche zu PCDD/F

Diese Studie wurde während eines Forschungsaufenthaltes in der Arbeitsgruppe von Prof. Altwicker (Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, USA) durchgeführt. In diesen Untersuchungen steht an Stelle von Kohlenstoff als Vorläuferkomponente zu PCDD/F ein Chlorphenolisomer im Vordergrund. Über das Vorkommen von Chlorphenolen, insbesondere des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph in Flugaschen und Abgasen von Müllverbrennungsanlagen und die Bildung spezieller Chlorphenolisomere auf kohlenstoffdotierter Modellflugasche wurde in Kap. 5.1.6 berichtet.

Zur weiteren Untersuchung der PCDD/F-Bildung, insbesondere aus Vorläuferverbindungen wurde eine Reihe von Experimenten in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph durchgeführt.

Zum einen sollte das PCDD/F-Bildungspotential aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph auf einer realen Flugasche und einer Modellflugasche (MFA-I) getestet, zum anderen der Einfluß zweier unterschiedlicher Dotierungstechniken auf die PCDD/F-Bildung erforscht werden:

- i kontinuierliche Dosierung der Vorläufersubstanz in den Gasstrom während der thermischen Behandlung
- ii Dotierung der Flugasche mit der Gesamtmenge an Vorläufersubstanz vor der thermischen Behandlung.

Die Mengen an Trichlorphenol wurden so gewählt, daß in beiden Methoden ähnliche Mengbereiche untersucht wurden.

Zur Abschätzung kinetischer Parameter ist eine relativ konstante Konzentration der Vorläuferverbindung während der Reaktionszeit und im gesamten Reaktionsraum (innerhalb der Flugasche) erforderlich. Eine konstante Konzentration an Vorläufersubstanz kann durch eine gleichmäßige und kontinuierliche Zufuhr der Substanz über die Gasphase erreicht werden.

Damit auf der ganzen Durchlaufstrecke des Gasstromes durch die Flugasche relativ konstante Konzentrationen des Eduktes gewährleistet werden können, ist ein geringer Umsatz des Eduktes notwendig. Dahinter verbirgt sich folgende Idee: Geringer Umsatz führt nur zu einer geringen Abnahme der Konzentration der Vorläuferverbindung im gesamten Reaktionsraum. Der Umsatz der Vorläuferverbindung kann durch eine Verdünnung der Flugasche mit inaktivem Material reduziert werden. Diese Methode der Verdünnung der Flugasche mit einer inaktiven Matrix wurde von Milligan et.al. entwickelt<sup>98</sup>. Die Glasperlen bestehen aus SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, MgO, K<sub>2</sub>O und CaO. Der Durchmesser der Glasperlen, der Partikeldurchmesser der verwendeten Flugasche und des Florisils (Basismaterial der Modellflugasche) sind kleiner als 200 µm. Milligan et.al. konnten mit einer zehnfachen Verdünnung der Ontario-Flugasche bei einer 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph-Konzentration von 150 ng/ml Gasphase einen Umsatz von 50 % und mit 350 ng/ml einen Umsatz geringer als 30 % erreichen<sup>98</sup>. In der Regel werden ohne Verdünnung der Flugasche mit Glasperlen mehr als 95 % der Chlorphenole umgesetzt. Auch bei der thermischen Behandlung der mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierten (unverdünnten) Modellflugasche (Kap. 5.1.6) wurden nur 1,3 % der ursprünglich eingesetzten Trichlorphenolmenge wiedergefunden. Durch die Verdünnung mit Glasperlen nimmt der Anteil der Produkte und des eingesetzten Eduktes in der Gasphase

verglichen mit dem Anteil auf dem Feststoff zu, wodurch höhere Produktausbeuten und ein geringerer Umsatz des Eduktes erzielt werden.

Der Großteil der in diesem Kapitel beschriebenen Versuche wurde mit 10fach verdünnter Flugasche und Modellflugasche und einer Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zwischen 0 und 470 ng/ml Gasphase durchgeführt. Der experimentelle Aufbau und weitere Reaktionsbedingungen sind in Kap. 3.4 (Seite 21) beschrieben.

Der Restkohlenstoff der EPA-FA wurde nicht entfernt, da hierfür ein Erhitzen auf 500 °C für längere Zeit (24 h) erforderlich ist, wobei der Kohlenstoff oxidativ abgebaut wird. Eine solche Vorbehandlung der Flugasche kann zu einer Veränderung der ursprünglichen Matrix der Flugasche sowie der Modifikation(en) des Katalysators führen. Die Reaktivität einer solchen Flugasche wäre nicht mehr mit der Reaktivität einer ursprünglichen Flugasche vergleichbar. Zur Entfernung vorhandener Organochlorverbindungen wurde die Flugasche 24 h unter Toluol extrahiert. Die Blindwerte an PCPh und PCDD/F auf der EPA-FA sind in Tabelle 8.12 des Anhangs aufgelistet.

Da in den folgenden Experimenten der Umsatz des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph in PCDD/F im Vordergrund steht und Chlorphenole und Chlorbenzole gleichzeitig *de-novo* aus dem Restkohlenstoff der EPA-FA gebildet werden, wird die Bildung weiterer Chlorphenolisomere und von Chlorbenzolen aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Zusammenhang mit einer weiteren Versuchsreihe (Kap. 5.3) diskutiert.

### 5.2.1 Bildung von PCDD/F auf EPA-Flugasche in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Trichlorphenol im Gasstrom

Es wurden zwei Versuchsreihen mit zwei unterschiedlichen Verdünnungsgraden (5 und 10 % EPA-FA in Glasperlen) der EPA-FA mit Glasperlen bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 300 °C und einer Reaktionszeit von 30 min durchgeführt. Da der Restkohlenstoff der Flugasche nicht entfernt wurde, wurden PCDD/F auch ohne Zusatz von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph gebildet. Eine Trennung zwischen den PCDD/F-Mengen, die aus Kohlenstoff und den PCDD/F-Mengen, die aus dem zugesetzten 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph gebildet wurden, ist nicht möglich.

In Abb. 5.2-1 ist der Konzentrationsverlauf der PCDD und PCDF in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom dargestellt (unterschiedliche Skalierung der y-Achsen!). Die Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen sind in Tab. 8.15 des Anhangs aufgeführt. Bei der thermischen Behandlung einer Mischung aus 10 % EPA-FA und 90 % Glasperlen bei 300 °C und einer Reaktionszeit von 30 min wurden ohne Chlorphenolzusatz 1800 ng PCDD und 1220 ng PCDF/g Flugasche *de-novo* gebildet.

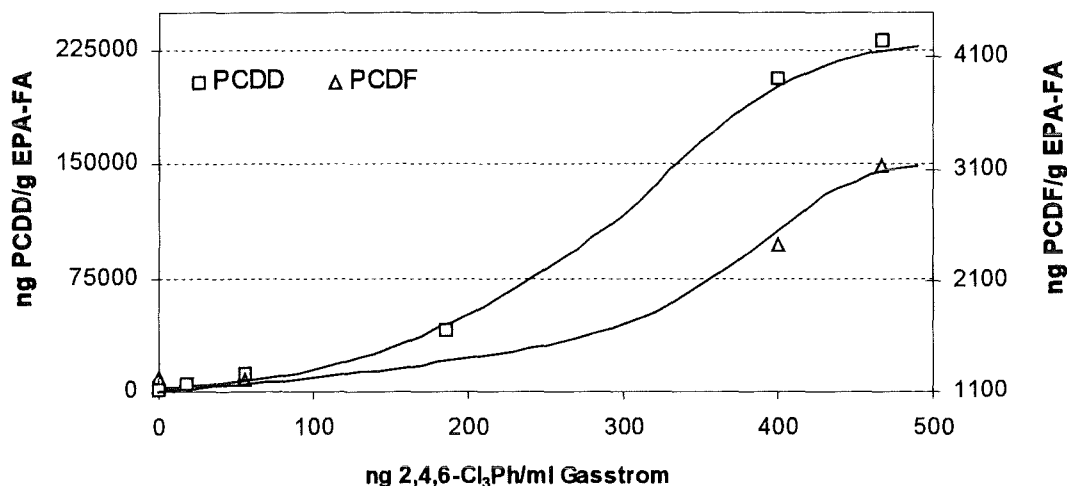
Eine Konzentration von 18 ng 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/ml Gasstrom führt bereits zu einer Erhöhung der PCDD-Konzentration um den Faktor 3, während die PCDF-Konzentration sogar geringfügig abnahm. Diese ersten Ergebnisse zeigen, daß 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph ein hohes Bildungspotential zu PCDD besitzt, während eine PCDF-Bildung aus dem Trichlorphenol kaum stattfindet.

Bei einer Erhöhung der Chlorphenolkonzentration um den Faktor 10 auf 186 ng/ml Gasphase stammen bereits 96 % der PCDD aus einer Kondensation des Trichlorphenols.

**Tab. 5.2-1** PCDD/F-Konzentrationen [ng/g EPA-FA] bei thermischer Behandlung einer Mischung aus 10 % EPA-FA und 90 % Glasperlen in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom, Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

|      | 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph [ng/ml Gasphase] |      |       |       |        |        |
|------|-------------------------------------------|------|-------|-------|--------|--------|
|      | 0                                         | 18   | 55    | 186   | 400    | 467    |
| PCDD | 1800                                      | 5235 | 11380 | 40650 | 206860 | 231950 |
| PCDF | 1220                                      | 970  | 1210  | 420   | 2410   | 3130   |

Folgendes Diagramm veranschaulicht die Produktverhältnisse:



**Abb. 5.2-1** Konzentrationsverlauf der PCDD und PCDF nach thermischer Behandlung einer Mischung aus 10 % EPA-FA und 90 % Glasperlen in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des geringen PCDF-Wertes des Versuches mit 186 ng 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/ml Gasstrom verzichtet.

Die relative Verteilung der Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen der PCDD stellt sich wie folgt dar:

**Tab. 5.2-2** Homologenmuster der PCDD bei der thermischen Behandlung von EPA-FA in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

|                    | 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph [ng/ml Gasphase] |    |    |     |     |     |
|--------------------|-------------------------------------------|----|----|-----|-----|-----|
|                    | 0                                         | 18 | 55 | 186 | 400 | 467 |
| Cl <sub>4</sub> DD | 11                                        | 25 | 44 | 76  | 89  | 77  |
| Cl <sub>5</sub> DD | 7                                         | 32 | 34 | 16  | 9   | 16  |
| Cl <sub>6</sub> DD | 24                                        | 33 | 18 | 7   | 2   | 5   |
| Cl <sub>7</sub> DD | 27                                        | 8  | 4  | 1   | 1   | 1   |
| Cl <sub>8</sub> DD | 31                                        | 2  | 1  | 0   | 0   | 0   |

Mit zunehmender Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph in der Gasphase nimmt der Anteil der Konzentration der Tetrachlordibenzodioxine an der Gesamtkonzentration der PCDD zu. Dieser Trend ist nicht unerwartet, da die direkten Kondensationsprodukte von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph

zwei Tetrachlordibenzodioxine - 1,3,6,8- und 1,3,7,9-Cl<sub>4</sub>DD - sind. Der Anteil der PCDD, der in der Gasphase gefunden wird, ist höher als 75 %. Für die beiden Versuche mit einer Gasphasenkonzentration von 400 und 467 ng 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/ml blieben nur 1 % der PCDD/F auf der Flugasche adsorbiert. Diese hohe Verdampfungstendenz der PCDD/F liegt zum einen in der Verdünnung der Flugasche mit Glasperlen begründet, zum anderen könnten die PCDD/F mit steigender Chlorphenolkonzentration von der Flugaschenoberfläche aufgrund stärkerer Adsorptionskräfte der Chlorphenole verdrängt werden. Durch die Verdampfung werden die PCDD einer Weiterchlorierung entzogen, so daß mit steigender Chlorphenolkonzentration der Anteil höherchlorierter PCDD immer geringer wird.

Die prozentuale Verteilung der in den höchsten Konzentrationen gebildeten PCDD-Isomere - bezogen auf den jeweiligen Chlorierungsgrad - ist in Tab. 5.2-3 dargestellt. Unter den Cl<sub>4</sub>DD werden hauptsächlich die beiden Kondensationsprodukte von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph erhalten. Isomerisierungen finden kaum statt. Die vier Cl<sub>5</sub>DD-Isomere können sowohl durch Kondensation von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph und 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph als auch durch Weiterchlorierung der beiden Hauptisomere der Cl<sub>4</sub>DD gebildet werden. Höherchlorierte Phenole wurden nur in Spuren gefunden, so daß eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Wegen schwierig ist:

- i Weiterchlorierung des eingesetzten 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph und anschließende Kondensation intermediär gebildeter höherchlorierter Phenole mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph oder
- ii Weiterchlorierung der Tetrachlordibenzodioxine

Analog zur Bildung der Pentachlordibenzodioxine könnte auch das Hauptisomer der Hexachlordibenzodioxine, 1,2,3,4,6,8-Cl<sub>6</sub>DD, durch Kondensation von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph und Pentachlorphenol oder Weiterchlorierung der Pentachlordibenzodioxine entstehen.

**Tab. 5.2-3** *Prozentuale Verteilung der in den höchsten Konzentrationen gebildeten PCDD-Isomere (bezogen auf den jeweiligen Chlorierungsgrad) bei der thermischen Behandlung von EPA-FA in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min*

|                    |                       | 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph [ng/ml Gasphase] |           |           |           |           |           |
|--------------------|-----------------------|-------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                    |                       | 0                                         | 18        | 55        | 186       | 400       | 467       |
| Cl <sub>4</sub> DD | 1,3,6,8-              | 7                                         | 17        | 27        | 55        | 65        | 56        |
|                    | 1,3,7,9-              | 5                                         | 42        | 65        | 40        | 33        | 42        |
|                    | <b>Summe</b>          | <b>12</b>                                 | <b>59</b> | <b>92</b> | <b>95</b> | <b>98</b> | <b>98</b> |
| Cl <sub>5</sub> DD | 1,2,4,6,8-/1,2,4,7,9- | 15                                        | 37        | 47        | 55        | 43        | 45        |
|                    | 1,2,3,6,8-            | 5                                         | 13        | 22        | 25        | 32        | 31        |
|                    | 1,2,3,7,9-            | 10                                        | 29        | 25        | 12        | 21        | 21        |
|                    | <b>Summe</b>          | <b>30</b>                                 | <b>79</b> | <b>94</b> | <b>92</b> | <b>96</b> | <b>97</b> |
| Cl <sub>6</sub> DD | 1,2,3,4,6,8-          | 36                                        | 44        | 68        | 71        | 64        | 64        |

Der Umsatz des Chlorphenols in diverse Reaktionsprodukte schwankt zwischen 36 und 87 %, die PCDD-Ausbeuten betragen 6 ± 3 %. Ein linearer Zusammenhang zwischen dem Gesamtumsatz von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph und der PCDD-Ausbeute konnte nicht festgestellt werden. Die PCDD-Ausbeute verhielt sich eher umgekehrt proportional zum Gesamtumsatz des Trichlorphenols.

Aufgrund dieses hohen Umsatzes des Trichlorphenols wurde diese Versuchsreihe mit stärker verdünnter Flugasche wiederholt. Eine höhere Verdünnung der Flugasche sollte die Reaktivität der Flugasche erniedrigen und zu einem geringeren Umsatz des Precursors

führen. Daher wurden die folgenden Versuche mit einer Mischung aus 5 % EPA-FA und 95 % Glasperlen durchgeführt.

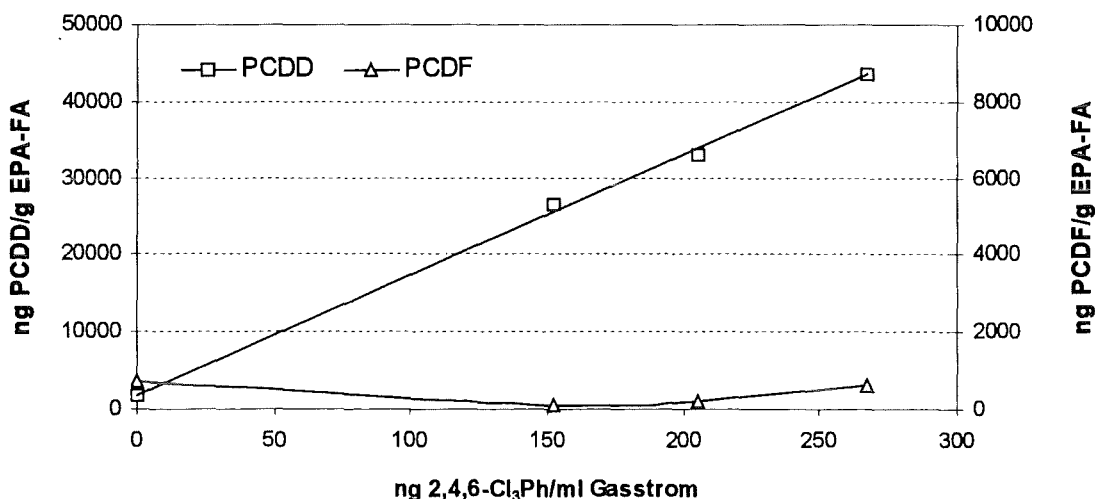
Auf die *De-Novo-Synthese* aus Restkohlenstoff sollte diese Verdünnung keinen großen Einfluß haben, da die Konzentration des Restkohlenstoffs in der Flugasche nicht verändert wird. Die thermische Behandlung dieser Mischung bei 300 °C und einer Reaktionszeit von 30 min ergibt 1700 ng PCDD und 730 ng PCDF/g EPA-FA. Wie erwartet, wurde die PCDD-Menge kaum von der Verdünnung beeinflusst. Die PCDF-Menge ist allerdings um ca. 40 % reduziert.

**Tab. 5.2-4** PCDD/F-Konzentrationen [ng/g EPA-FA] bei thermischer Behandlung einer Mischung aus 5 % EPA-FA und 95 % Glasperlen in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom, Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

|      | 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph [ng/ml Gasphase] |       |       |       |
|------|-------------------------------------------|-------|-------|-------|
|      | 0                                         | 152   | 205   | 267   |
| PCDD | 1700                                      | 26550 | 32890 | 43590 |
| PCDF | 730                                       | 90    | 230   | 620   |

In Abb. 5.2-2 ist der Konzentrationsverlauf der PCDD und PCDF in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom dargestellt. Die Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen sind in Tab. 8.13 des Anhangs aufgelistet.

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß die PCDD-Konzentration linear mit der Konzentration des Trichlorphenols in der Gasphase zunimmt.



**Abb. 5.2-2** Konzentrationsverlauf der PCDD/PCDF nach thermischer Behandlung einer Mischung aus 5 % EPA-FA und 95 % Glasperlen in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom, Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

Die PCDD-Ausbeute ( $1,5 \pm 0,4$  %) nahm um ca. 75 % ab, der Gesamtumsatz des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph allerdings blieb unbeeinflusst von der höheren Verdünnung mit Glasperlen. Auch hier wurden höhere PCDD-Ausbeuten bei geringerem Gesamtumsatz erhalten.

Beachtenswert ist, daß die *De-Novo-Synthese* von PCDF bei Anreicherung der Gasphase mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zunächst abnimmt, mit steigender Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph langsam zunimmt, und erst bei einer Konzentration von 267 ng 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/ml Gasstrom wieder den

ursprünglichen *de-novo*-Wert (ohne Zusatz der Vorläuferverbindung) erreicht. Offenbar wird durch die Belegung der Flugaschenoberfläche mit dem Trichlorphenol die *De-Novo-Synthese* unterdrückt.

Der Rückgang der PCDD-Ausbeute wurde durch die Verdünnung mit Glasperlen verursacht: Beim Durchströmen des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph durch die Mischung mit 5 % EPA-FA in Glasperlen kommt die Vorläuferverbindung nur mit der Hälfte an Flugaschenpartikeln in Kontakt verglichen mit der Mischung von 10 % EPA-FA in Glasperlen. Wie Milligan et.al. zeigten, handelt es sich bei der PCDD-Bildung aus Chlorphenolen auf Flugaschen um oberflächenkatalysierte Reaktionen<sup>113</sup>. Daher sollte es bei einer 50 %igen Erniedrigung der aktiven Reaktionsmatrix und damit aktiver Anzahl an Adsorptionsplätzen bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen zu einer Verringerung der PCDD-Ausbeute kommen.

Trotz starker Verdünnung der Matrices mit Glasperlen konnten keine differentiellen Reaktorbedingungen, d.h. geringe Umsätze der eingesetzten Vorläuferverbindung erreicht werden. In den meisten Versuchen wurden mehr als 40 % des Trichlorphenols umgesetzt.

Da die stärkere Verdünnung der Flugasche mit Glasperlen zu keinem geringeren Umsatz des Trichlorphenols führte, wurden die folgenden Versuche wieder mit einer 10fachen Verdünnung der Flugasche durchgeführt.

Milligan et.al. erhielten bei der thermischen Behandlung von Ontario-Flugasche mit 400 ng 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph/ml Gasstrom 200 µg PCDD/g Flugasche<sup>98</sup>. Ein Vergleich des Bildungspotentials verschiedener Chlorphenole (2,4,5-, 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph, 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph und Cl<sub>5</sub>Ph) zeigte, daß 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph eine 5fach höhere Reaktivität als 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph besitzt<sup>88</sup>.

Da auf EPA-FA ähnliche PCDD-Konzentrationen für 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph erhalten wurden, als Milligan et.al. für 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph auf Ontario-Flugasche erhielten, muß es sich bei der EPA-FA um eine sehr reaktive Flugasche handeln.

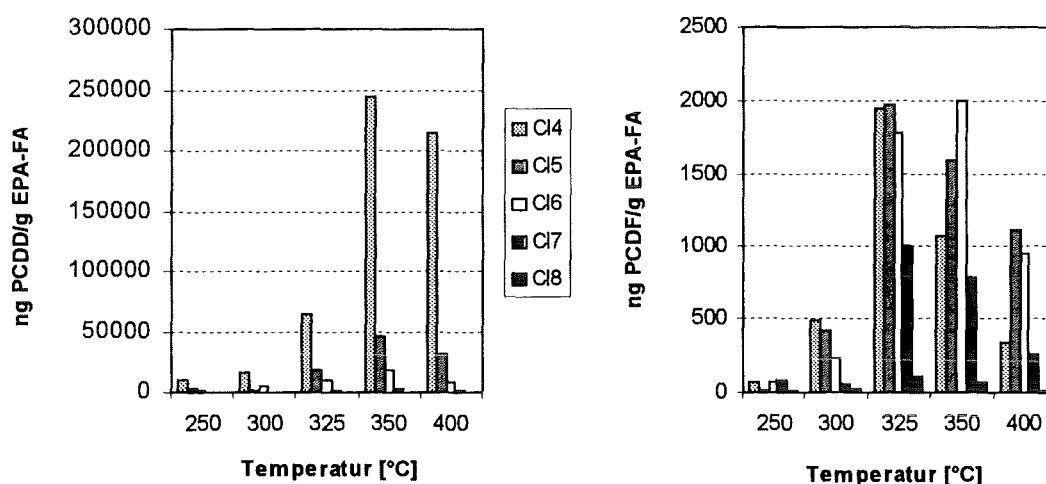
### 5.2.2 Bildung von PCDD/F auf EPA-Flugasche in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Gasphasenkonzentration an 2,4,6-Trichlorphenol

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses der Kondensationsreaktion von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zu PCDD/F wurden Mischungen aus 10 % EPA-FA in Glasperlen in einem mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph angereicherten Gasstrom im Temperaturbereich von 250 – 400 °C thermisch behandelt. Die Temperatur des Precursor-Vorratsbehälters wurde so gewählt, daß eine Konzentration von ca. 100 ng 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/ml Gasphase erreichte wurde. Die PCDD/F-Gesamtkonzentrationen sind in folgender Tabelle zusammengefaßt (vgl. auch Tab. 8.16).

**Tab. 5.2-5** PCDD/F-Konzentrationen [ng/g EPA-FA] nach thermischer Behandlung einer Mischung aus 10 % EPA-FA und 90 % Glasperlen in einem mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph angereicherten Gasstrom in Abhängigkeit von der Temperatur der Reaktionsmischung, Zeit: 30 min

|      | 250 °C | 300 °C | 325 °C | 350 °C | 400 °C |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| PCDD | 4630   | 8010   | 31030  | 102830 | 83670  |
| PCDF | 80     | 410    | 1460   | 1970   | 950    |

Für die PCDD- und PCDF-Bildung wurde bei 350 °C ein Maximum erhalten. Während es sich bei den PCDD hauptsächlich um Kondensationsprodukte des eingesetzten Trichlorphenols handelt, stellen PCDF nahezu reine *de-novo*-Produkte aus dem Restkohlenstoff dar. Dies wird sehr deutlich wenn man die Homologengruppen beider Verbindungsklassen vergleicht: das PCDD-Muster ist durch hohe Konzentrationen an Cl<sub>4</sub>DD mit stark abnehmenden Konzentrationen zum Cl<sub>8</sub>DD geprägt. Interessant ist, daß beide Reaktionen bei der gleichen Temperatur ein Konzentrationsmaximum zeigen. Die für die PCDF-Bildung erhaltene optimale *De-Novo-Synthese*-Temperatur deckt sich mit den in Kapitel 5.1.3 erhaltenen Ergebnissen mit amorphem Kohlenstoff als Quelle für die PCDD/F. Mit 17 % wurde bei 350 °C der höchste Umsatz für 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zu PCDD erhalten.



**Abb. 5.2-3** Konzentrationen der einzelnen PCDD- und PCDF-Homologengruppen nach thermischer Behandlung einer Mischung aus 10 % EPA-FA und 90 % Glasperlen in einem mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph angereicherten Gasstrom (ca. 100 ng/ml) in Abhängigkeit von der Temperatur der Reaktionsmischung, Reaktionszeit: 30 min

### 5.2.3 Bildung von PCDD/F auf Modellflugasche in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Trichlorphenol im Gasstrom

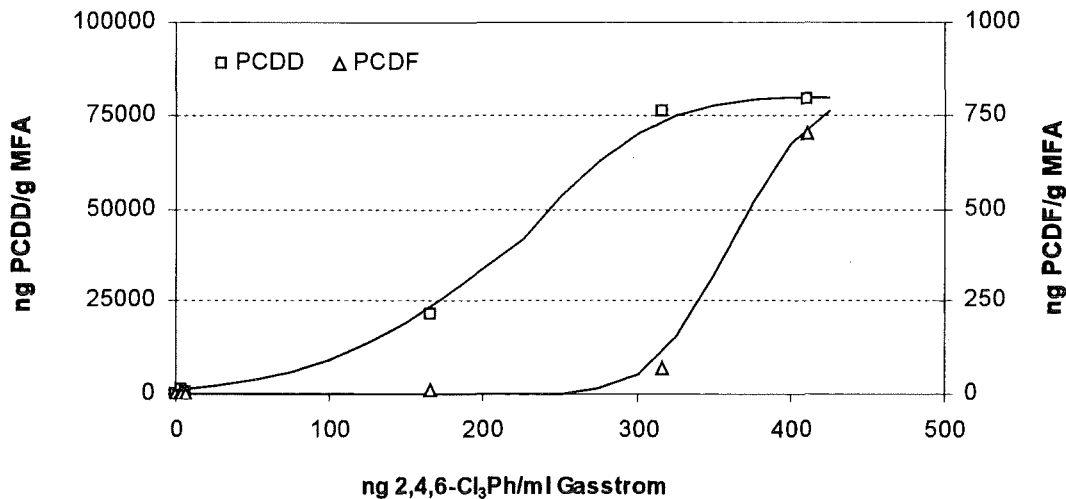
Um den Umsatz von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph auf einer kohlenstofffreien Matrix zu untersuchen, wurde ein Großteil der Experimente aus Kap. 5.2.1 auf einer Modellflugasche (MFA-I, Tab. 3.1-1) wiederholt. Mit diesem von Restkohlenstoff entkoppelten System können PCDD/F nur aus dem eingesetzten Precursor oder aus Abbauprodukten davon gebildet werden.

Die MFA-I wurde in der gleichen Weise wie die EPA-FA mit Glasperlen verdünnt. Da keine *De-Novo-Synthese* in Frage kam, konnten auch Experimente mit sehr niedrigen Gasphasenkonzentrationen an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph durchgeführt werden. In Abb. 5.2-4 sind die erhaltenen Werte für die PCDD/F-Konzentrationen dargestellt (unterschiedliche Skalierung der y-Achsen!).



**Tab. 5.2-6** PCDD/F-Konzentrationen [ng/g MFA] bei thermischer Behandlung einer Mischung aus 10 % MFA-I und 90 % Glasperlen in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom, Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

|      | 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph [ng/ml Gasphase] |     |     |       |       |       |
|------|-------------------------------------------|-----|-----|-------|-------|-------|
|      | 2,6                                       | 3,9 | 6,2 | 166   | 316   | 410   |
| PCDD | 213                                       | 970 | 654 | 21390 | 76000 | 79360 |
| PCDF | 0                                         | 0   | 0   | 10    | 72    | 700   |



**Abb. 5.2-4** Konzentrationsverlauf der PCDD und PCDF nach thermischer Behandlung einer Mischung aus 10 % MFA-I und 90 % Glasperlen in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom, Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

Diese Versuche zeigen nochmals deutlich, daß unter diesen Reaktionsbedingungen eine PCDF-Bildung aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph und damit einfachen aromatischen Ringen vernachlässigbar ist. Signifikante Mengen an PCDF wurden erst bei einer 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph-Konzentration höher als 300 ng/ml Gasphase erhalten. Die Konzentration an PCDD ist aber immer noch mindestens um den Faktor 100 höher als die an PCDF. Während der Gesamtumsatz des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph mit 43 - 91 % vergleichbar demjenigen auf EPA-FA ist, ist die PCDD-Ausbeute mit  $2,2 \pm 0,9$  % ca. um den Faktor drei kleiner als auf EPA-FA.

Ursachen für diese geringere Reaktivität könnte eventuell an der Abwesenheit von Kohlenstoff liegen. Luijk et.al. zeigten, daß in Gegenwart von Aktivkohle die PCDD-Bildung aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph um den Faktor 100 ansteigt<sup>129</sup>. Ein Vergleich der Kupferkonzentration ist nur bedingt aussagekräftig. Obwohl in der Modellmischung eine 4-mal so hohe Cu-Konzentration als auf EPA-FA eingesetzt wurde, wurden mit der Modellflugasche niedrigere PCDD-Ausbeuten bei vergleichbarem Gesamtumsatz des Trichlorphenols erhalten (vgl. Tab. 3.1-2). Im Gegensatz zur Modellflugasche liegen in der realen Flugasche noch andere Metallspezies vor, die ebenso katalytische Eigenschaften besitzen können, zum anderen ist nicht bekannt, in welcher Form (Oxidationszustand/Modifikation/oxidisch, salzartig oder sulfidisch) das Kupfer in der EPA-FA vorliegt.

### 5.2.4 Bildung von PCDD/F auf EPA- und Modellflugasche in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Trichlorphenol auf der Matrix

Abschließend wurden Versuche mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph durchgeführt, wobei die Reaktionsmischungen direkt mit festem Trichlorphenol verrieben wurden. Die zudotierten Mengen wurden so gewählt, daß sie den Gesamtmengen entsprechen, die in den Versuchen in Kap. 5.2.1 und Kap. 5.2.3 durch die Flugasche durchströmten. Bei einem Gasfluß von 80 ml/min, einer Reaktionszeit von 30 min und einer Probe mit 0,2 g Flugasche/1,8 g Glasperlen (10fache Verdünnung) entspricht z.B. eine Gasphasenkonzentration von 100 ng 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/ml einer Gesamtkonzentration von 240 µg 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/0,2 g FA bzw. 1200 µg 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/g FA.

Die PCDD/F-Konzentrationen sind in Tab. 5.2-7 zusammengefaßt. Die ersten beiden Versuche stellen Mittelwerte von vier bzw. zwei Versuchen dar. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen zum Teil 50 %, was eventuell an den geringen Einwaagen der Vorläuferverbindung liegen kann. Der Gesamtumsatz des Trichlorphenols ist sowohl auf EPA-FA (57 – 96 %) als auch auf MFA-I (56 – 90 %) zu höheren Werten verschoben verglichen mit den Experimenten bei kontinuierlicher Dosierung des Trichlorphenols in den Gasstrom. Der Umsatz zu PCDD beträgt auf EPA-FA  $0,9 \pm 0,5$  % und auf MFA-I  $0,7 \pm 0,1$  %.

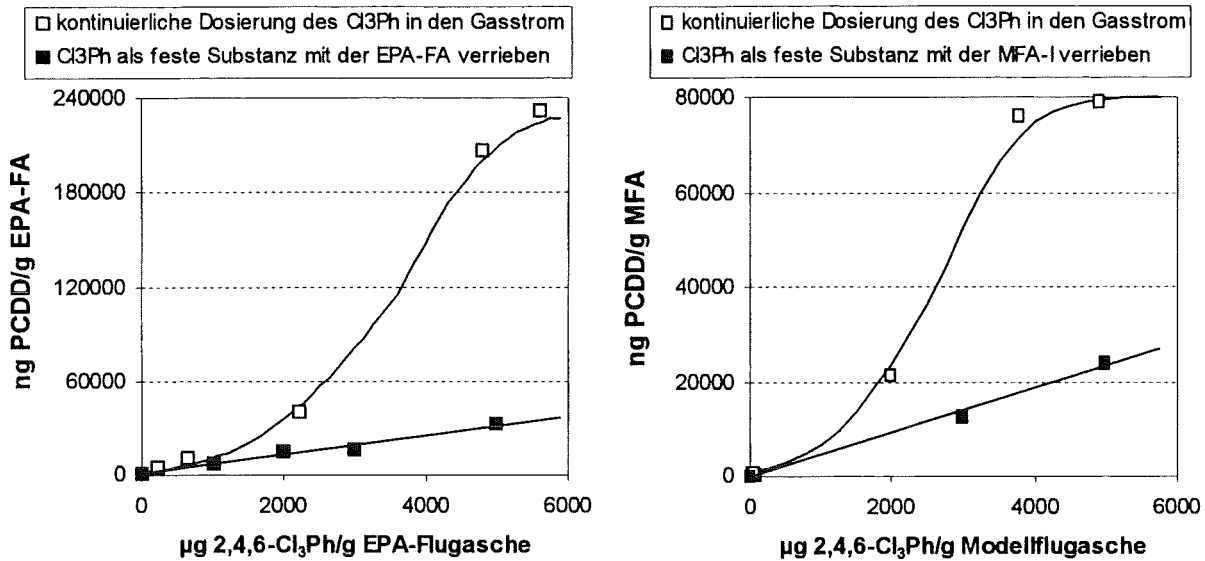
**Tab. 5.2-7** PCDD- und PCDF-Konzentrationen [ng/g FA] nach thermischer Behandlung einer Mischung aus 10 % EPA-FA bzw. MFA-I und 90 % Glasperlen in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph auf den Matrices  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

| 2,4,6-Cl <sub>3</sub> Ph [µg/g] | EPA-FA |       |       |       | MFA-I |       |
|---------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                 | 1000   | 2000  | 3000  | 5000  | 3000  | 5000  |
| PCDD                            | 10580  | 14630 | 16750 | 33560 | 12630 | 24110 |
| PCDF                            | 2940   | 1430  | 540   | 1150  | 280   | 480   |

In den beiden folgenden Diagrammen (Abb. 5.2-5) sind die Ergebnisse der beiden Dotierungstechniken für beide untersuchten Reaktionsmischungen gegenübergestellt. Mit steigender Trichlorphenolkonzentration nehmen die PCDD-Konzentrationen bei der Gasphasendosierung gegenüber einmaligem Dotieren der Flugaschen mit der Gesamtmenge an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zu. Auf EPA-FA wurden bis zu 6fach und auf MFA-I bis zu 3fach höhere Ausbeuten erhalten.

Der niedrigere Umsatz des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zu PCDD/F bei der zweiten Dotierungstechnik (ii, Seite 97) könnte mit der längeren Verweilzeit des Precursors auf der Matrix zusammenhängen.

Wird Flugasche mit einem mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph angereicherten Heliumstrom unter milden Bedingungen (100 °C) thermisch behandelt, so ist aus der Menge an adsorbierten Chlorphenolmolekülen auf der Feststoffphase die Anzahl der Adsorptionsplätze berechenbar. Hierbei wird angenommen, daß ein Chlorphenolmolekül nur einen Adsorptionsplatz auf der Flugaschenoberfläche belegt. Für Ontario-Flugasche berechneten Milligan et.al.  $5,85 \times 10^{18}$  Adsorptionsplätze<sup>113</sup>. Für EPA-Flugasche wurden so  $2,8 \times 10^{18}$  Adsorptionsplätze berechnet. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der von Shaub und Tsang aus theoretischen Überlegungen abgeleiteten Anzahl an Adsorptionsplätzen ( $3 \times 10^{18}$ ) überein<sup>31</sup>.



**Abb. 5.2-5** Vergleich der PCDD-Konzentrationen nach thermischer Behandlung einer Mischung aus 10 % EPA-FA bzw. MFA-I und 90 % Glasperlen in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom bzw. auf den Matrices  
 Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

Bei einer Dotierung der Flugasche mit z.B. 5000 µg 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/g, d.h. 25,25 µmol/g EPA-FA oder  $15,2 \times 10^{18}$  Chlorphenolmolekülen/g EPA-FA, findet nur jedes fünfte Molekül einen Adsorptionsplatz. Die übrigen Chlorphenole verdampfen und können sich an kälteren Stellen des Reaktors niederschlagen oder werden in der Gasphase abgebaut. Interessant ist, daß bei einer kontinuierlichen Zudosierung dieser 5000 µg 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph ( $\cong 416$  ng 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/ml Gasphase) eine 7fach höhere PCDD-Konzentration (225000 ng verglichen mit 32000 ng) erhalten wird.

Bei einer geringeren Dotierung der Flugasche mit z.B. 2000 µg 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/g, d.h. 10,1 µmol/g EPA-FA oder  $6,1 \times 10^{18}$  Chlorphenolmolekülen/g EPA-FA, sind doppelt so viele Chlorphenolmoleküle als Adsorptionsplätze vorhanden. Auch hier wurde bei Dotierung über die Gasphase ( $\cong 166$  ng 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/ml) eine doppelt so hohe PCDD-Konzentration (30000 ng verglichen mit 15000 ng) erhalten.

Diese Befunde bestätigen die von mehreren Autoren postulierte oberflächenkatalysierte Reaktion von Chlorphenolen zu PCDD<sup>31,98,113</sup>. Der Vergleich beider Dotierungstechniken zeigte, daß bei einem Überangebot an Chlorphenolmolekülen pro Zeiteinheit der Umsatz zu PCDD aufgrund unzureichender Anzahl an Adsorptionsplätzen reduziert ist.

### 5.3 Umsetzung von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph auf Modellflugasche zu PCPh, PCBz, PCDD/F, CO und CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit

In diesem Kapitel steht die Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur und –zeit bei der thermischen Behandlung von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierter Modellflugasche im Vordergrund. Ziel dieser Experimente war, neben der Bildung von PCDD/F die Dechlorierungs- und Weiterchlorierungswege von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph in die übrigen PCPh-Isomere und in PCBz-Isomere zu analysieren und den Abbau zu CO und CO<sub>2</sub> zu untersuchen.

Für diese Problemstellung war es ausreichend, die Modellflugasche (MFA-I, Tab. 3.1-1) direkt mit festem Chlorphenol zu dotieren. Daher wurde auf die aufwendige Reaktionsführung der kontinuierlichen Dosierung des Precursors in die Gasphase verzichtet. Da die Konzentrationen an CO und CO<sub>2</sub> online ermittelt wurden, eine Aufkonzentrierung der Gase also nicht möglich war, war es erforderlich, eine höhere Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph einzusetzen. Alle Versuche wurden mit einer konstanten Chlorphenolkonzentration in der Modellflugasche (5 mg 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/g MFA) durchgeführt.

Als Gasphase wurde 20 % O<sub>2</sub>/80 % He mit einem Fluß von 50 ml/min verwendet.

Die Gesamtkonzentration der PCPh, PCBz und PCDD/F sind in Tab. 5.3-1 zusammengefaßt. Die Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen sind in Tab. 8.18 und Tab. 8.19 des Anhangs aufgelistet.

**Tab. 5.3-1** Konzentrationen der PCPh [ $\mu\text{g/g MFA}$ ], PCBz [ $\text{ng/g MFA}$ ] und PCDD/F [ $\text{ng/g MFA}$ ] nach thermischer Behandlung einer mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierten MFA-I (5 mg/g) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und –zeit

|           | 250 °C |        |        |        | 300 °C |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | 1 min  | 15 min | 30 min | 60 min | 1 min  | 15 min | 30 min | 60 min |
| PCPh      | 1020   | 460    | 260    | 130    | 440    | 160    | 150    | 180    |
| PCBz      | 990    | 1920   | 4100   | 5580   | 4120   | 16610  | 28700  | 42300  |
| PCDD      | 3700   | 13460  | 18270  | 20610  | 32500  | 51960  | 31610  | 27180  |
| PCDF      | 10     | 50     | 30     | 40     | 30     | 460    | 1130   | 1120   |
| PCDD/PCDF | 370    | 270    | 610    | 515    | 810    | 110    | 28     | 25     |

|           | 350 °C |        |        |        | 400 °C |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | 1 min  | 15 min | 30 min | 60 min | 1 min  | 15 min | 30 min | 60 min |
| PCPh      | 150    | 170    | 190    | 120    | 200    | 110    | 47     | 63     |
| PCBz      | 18800  | 36900  | 43830  | 63370  | 79330  | 122270 | 103150 | 122280 |
| PCDD      | 44150  | 16460  | 4580   | 990    | 13280  | 4070   | 4380   | 5820   |
| PCDF      | 630    | 1840   | 1040   | 820    | 1780   | 260    | 250    | 520    |
| PCDD/PCDF | 70     | 9      | 5      | 1      | 8      | 16     | 17     | 11     |

### 5.3.1 Bildung weiterer Chlorphenolisomere aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph auf Modellflugasche

Die thermische Behandlung des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph auf MFA-I im Temperaturbereich zwischen 250 – 400 °C und für Reaktionszeiten zwischen 15 und 60 min führte zu einem Umsatz zwischen 91 – 97 %. Nur bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C und einer Reaktionszeit von 1 min wurde ein geringerer Umsatz (80 %) des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph erhalten.

In Tab. 5.3-2 ist der Umsatz des eingesetzten Trichlorphenols in nieder- und höherchlorierte Phenole dargestellt. Eine Dechlorierung in Dichlorphenol findet kaum statt: nur ca. 0,02 % des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph werden zu 2,4- bzw. 2,6-Cl<sub>2</sub>Ph dechloriert.

Bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C und einer Reaktionszeit von 1 min ist die Ausbeute höherchlorierter Phenole am höchsten. Eine Weiterchlorierung des eingesetzten Trichlorphenols in Tetra- und Pentachlorphenol nimmt sowohl mit steigender Reaktionstemperatur als auch steigender Reaktionszeit ab. Dieses Ergebnis ist die Folge steigender Verdampfung des Trichlorphenols und eines mit steigender Temperatur zunehmenden oxidativen Abbaus des Trichlorphenols.

Bis 300 °C ist die Konzentration an Pentachlorphenol höher als die an Tetrachlorphenol. Eine weitere Steigerung der Reaktionstemperatur führt zu einer Umkehr dieses Konzentrationsverhältnisses.

Das Trichlorphenol wird bevorzugt in para-Stellung dechloriert. Die Verteilung der Dichlorphenole sieht wie folgt aus: 10 % 2,6- und 90 % 2,4-Cl<sub>2</sub>Ph. Neben nicht umgesetztem 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph (> 99 % der Cl<sub>3</sub>Ph) wurde fast das ganze Spektrum an Trichlorphenolisomeren erhalten, allerdings in Anteilen kleiner als 0,1 % bezogen auf die Gesamtsumme Trichlorphenole. Das Hauptchlorphenolisomer unter den Cl<sub>4</sub>Ph ist 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph (> 99 % der Cl<sub>4</sub>Ph), daneben wurde auch 2,3,4,5-Cl<sub>4</sub>Ph in Spuren (kleiner als 0,1 %) gebildet. Bei den in den höchsten Konzentrationen gebildeten Chlorphenolen handelt es sich um direkte Dechlorierung bzw. Weiterchlorierung des Trichlorphenols.

Umchlorierungen finden auch für lange Reaktionstemperaturen und -zeiten kaum statt.

**Tab. 5.3-2** a) Prozentualer Umsatz des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph in nieder- und höherchlorierte Phenole nach thermischer Behandlung der mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierten MFA-I (5 mg/g) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit

| Zeit [min]         | 250 °C      |             |             |             | 300 °C      |             |             |             | 350 °C      |             |             |             | 400 °C      |             |             |             |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                    | 1           | 15          | 30          | 60          | 1           | 15          | 30          | 60          | 1           | 15          | 30          | 60          | 1           | 15          | 30          | 60          |
| Cl <sub>2</sub> Ph | 0,04        | 0,02        | 0,01        | 0,00        | 0,01        | 0,01        | 0,01        | 0,00        | 0,01        | 0,02        | 0,01        | 0,01        | 0,01        | 0,00        | 0,00        | 0,00        |
| Cl <sub>4</sub> Ph | 0,28        | 0,20        | 0,10        | 0,08        | 0,14        | 0,10        | 0,10        | 0,09        | 0,11        | 0,17        | 0,17        | 0,11        | 0,13        | 0,09        | 0,07        | 0,05        |
| Cl <sub>5</sub> Ph | 0,21        | 0,29        | 0,20        | 0,14        | 0,40        | 0,16        | 0,12        | 0,11        | 0,06        | 0,08        | 0,07        | 0,06        | 0,11        | 0,05        | 0,04        | 0,04        |
| <b>Summe</b>       | <b>0,53</b> | <b>0,51</b> | <b>0,32</b> | <b>0,23</b> | <b>0,55</b> | <b>0,27</b> | <b>0,23</b> | <b>0,21</b> | <b>0,18</b> | <b>0,27</b> | <b>0,25</b> | <b>0,18</b> | <b>0,26</b> | <b>0,14</b> | <b>0,11</b> | <b>0,09</b> |

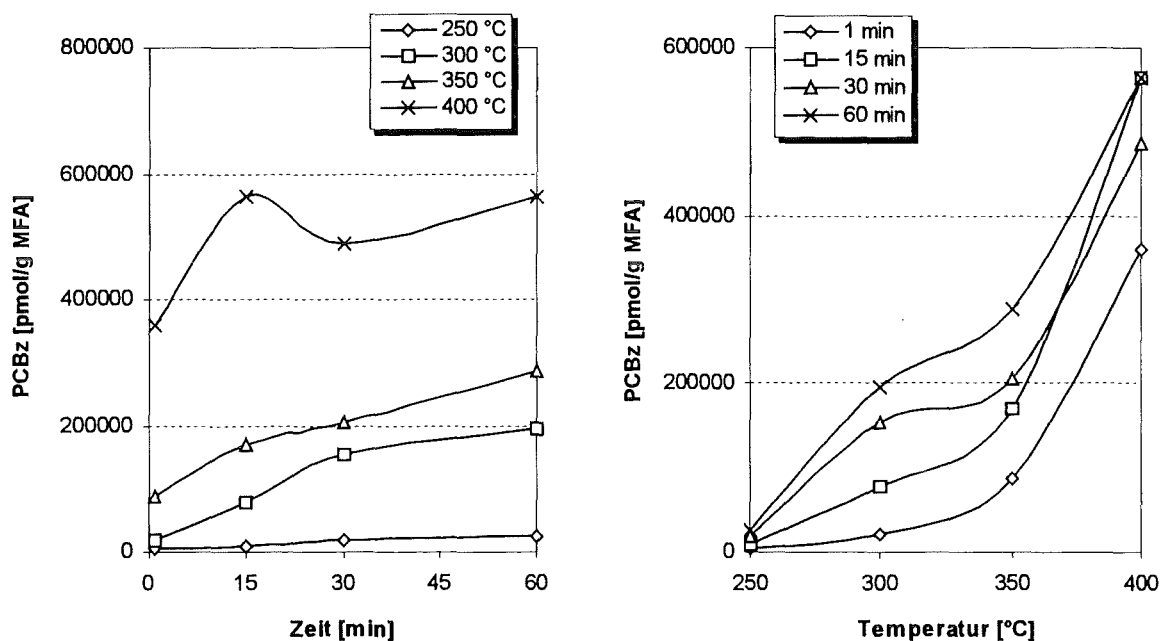
b) Übersicht über den Umsatz [%] von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph in weitere PCPh-Isomere (Summe)  
Abnahme: .....→

|               | 250 °C | 300 °C | 350 °C | 400 °C |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| <b>1 min</b>  | 0,53   | 0,55   | 0,18   | 0,26   |
| <b>15 min</b> | 0,51   | 0,27   | 0,27   | 0,14   |
| <b>30 min</b> | 0,32   | 0,23   | 0,25   | 0,11   |
| <b>60 min</b> | 0,23   | 0,21   | 0,18   | 0,09   |

### 5.3.2 Bildung von PCBz aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph auf Modellflugasche

Die Konzentrationen an PCBz nehmen mit steigender Reaktionstemperatur stetig zu. Am höchsten ist die Konzentrationszunahme für kurze Reaktionszeiten: Bei einer 1-minütigen thermischen Behandlung nimmt die Ausbeute der Chlorbenzole von 0,02 % bei 250 °C auf 1,4 % bei 400 °C zu, was einer Erhöhung um den Faktor 70 entspricht. Dagegen nimmt in diesem Temperaturbereich die PCBz-Ausbeute für eine Reaktionszeit von 60 min nur um den Faktor 21 zu. Die Ausbeuten an PCBz aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph sind in Tab. 5.3-3 b) zusammengefaßt. Wie in Kap. 5.3.4 gezeigt wird, wird der Abbau zu CO und CO<sub>2</sub> mit steigender Temperatur zunehmend bedeutender, wodurch die für die PCBz-Bildung zur Verfügung stehenden Mengen an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph mit steigender Temperatur drastisch abnehmen.

Im Gegensatz zu den PCPh nimmt die Gesamtkonzentration der PCBz auch mit steigender Reaktionszeit zu. So führt z.B. eine Erhöhung der Reaktionszeit von 1 min auf 1 Stunde bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C zu einer Konzentrationserhöhung um den Faktor 5. Zwar unterliegen die PCBz ebenso wie die PCPh einem oxidativen Abbau, aber aufgrund ihres höheren Dampfdruckes werden sie einer Weiterreaktion stärker als die PCPh entzogen, so daß insgesamt eine Konzentrationserhöhung resultiert. Die Konzentrationsverläufe der PCBz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit stellen sich wie folgt dar:



**Abb. 5.3-1** Konzentrationsverlauf der PCBz nach thermischer Behandlung der mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierten MFA-I (5 mg/g) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit

Die prozentuale Verteilung der aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph gebildeten Chlorbenzolisomere ist in Tab. 5.3-3 dargestellt. Bei den Cl<sub>2</sub>Bz ist kein eindeutiger Trend im Isomerenmuster erkennbar. Da ihre Konzentrationen sehr gering sind, wird auf eine Diskussion über deren Bildungsweg verzichtet. Der Anteil der Cl<sub>4</sub>Bz (Tab. 8.18) an der Gesamtkonzentration der PCBz beträgt 50 – 75 %. Die Bildung des 1,2,3,5-Cl<sub>4</sub>Bz aus dem eingesetzten 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph ist durch ipso-Substitution der Hydroxylgruppe gegen ein Chloratom erklärbar. Die

Konzentration der  $\text{Cl}_3\text{Bz}$  ist im Mittel etwa doppelt so hoch als die der  $\text{Cl}_5\text{Bz}$ . Daher ist eine anschließende reduktive Dechlorierung des  $1,2,3,5\text{-Cl}_4\text{Bz}$  zu  $1,3,5\text{-Cl}_3\text{Bz}$  wahrscheinlicher als eine Weiterchlorierung zum Pentachlorbenzol.

Eine ähnliche Chlorierungsrouten beobachtete auch Jiménez Leal für die Bildung von Chlorbenzolen aus 2-Chlorphenol<sup>39</sup>.

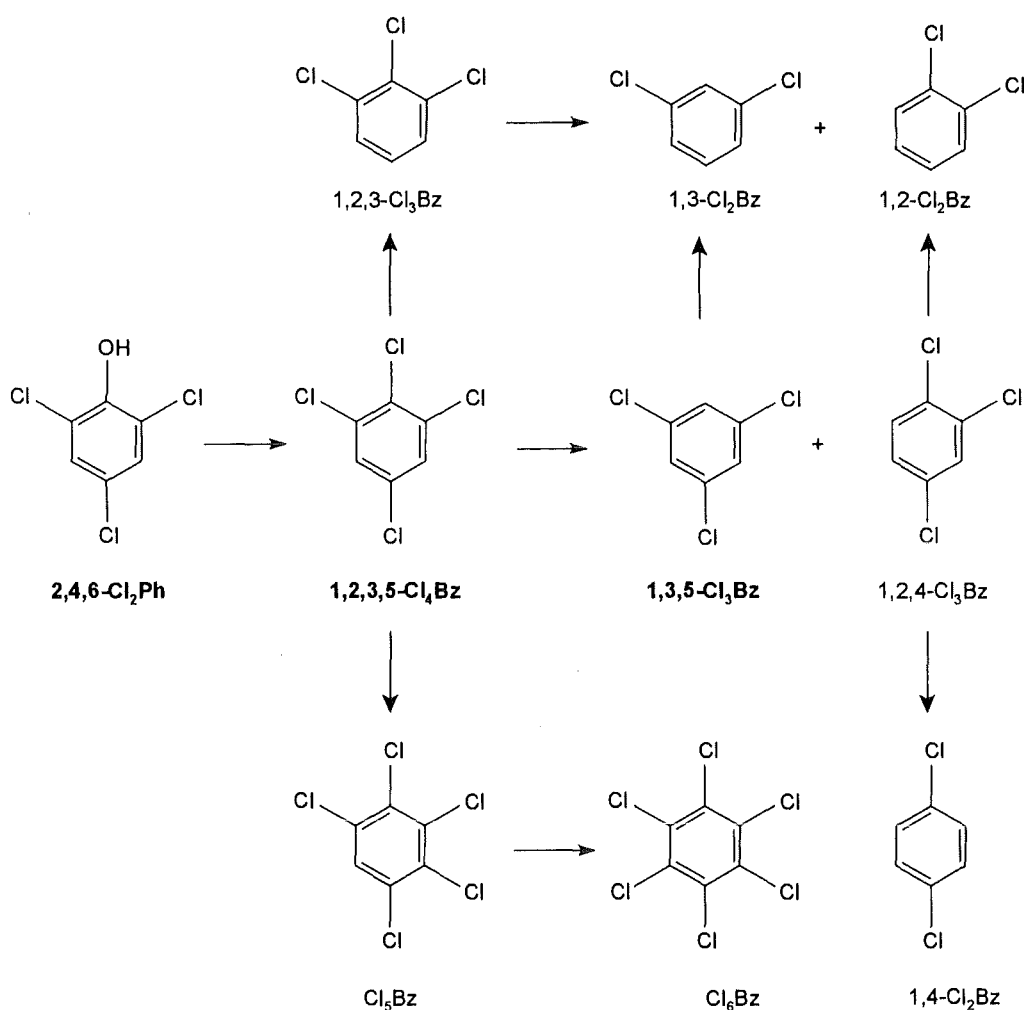
**Tab. 5.3-3** a) Prozentuale Verteilung der gebildeten Chlorbenzolisomere innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung der mit  $2,4,6\text{-Cl}_3\text{Ph}$  dotierten MFA-I (5 mg/g) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit

| Zeit [min]                                       | 250 °C |     |    |    | 300 °C |    |    |    | 350 °C |    |    |    | 400 °C |    |    |    |
|--------------------------------------------------|--------|-----|----|----|--------|----|----|----|--------|----|----|----|--------|----|----|----|
|                                                  | 1      | 15  | 30 | 60 | 1      | 15 | 30 | 60 | 1      | 15 | 30 | 60 | 1      | 15 | 30 | 60 |
| <b>1,3-<math>\text{Cl}_2\text{Bz}</math></b>     | 100    | 0   | 0  | 0  | 0      | 37 | 71 | 36 | 52     | 50 | 48 | 45 | 30     | 30 | 29 | 30 |
| <b>1,4-<math>\text{Cl}_2\text{Bz}</math></b>     | 0      | 0   | 0  | 0  | 100    | 63 | 6  | 21 | 6      | 8  | 11 | 11 | 12     | 15 | 10 | 15 |
| <b>1,2-<math>\text{Cl}_2\text{Bz}</math></b>     | 0      | 0   | 0  | 0  | 0      | 0  | 23 | 43 | 42     | 42 | 41 | 44 | 58     | 55 | 61 | 55 |
| <b>1,3,5-<math>\text{Cl}_3\text{Bz}</math></b>   | 86     | 87  | 82 | 82 | 89     | 88 | 76 | 87 | 86     | 79 | 81 | 70 | 69     | 71 | 56 | 55 |
| <b>1,2,4-<math>\text{Cl}_3\text{Bz}</math></b>   | 14     | 13  | 4  | 4  | 11     | 4  | 4  | 4  | 4      | 8  | 8  | 8  | 11     | 9  | 9  | 71 |
| <b>1,2,3-<math>\text{Cl}_3\text{Bz}</math></b>   | 0      | 0   | 14 | 14 | 0      | 8  | 20 | 9  | 10     | 13 | 11 | 22 | 20     | 20 | 36 | 9  |
| <b>1,2,3,5-<math>\text{Cl}_4\text{Bz}</math></b> | 100    | 100 | 98 | 98 | 100    | 99 | 97 | 98 | 98     | 97 | 98 | 96 | 98     | 96 | 96 | 96 |
| <b>1,2,4,5-<math>\text{Cl}_4\text{Bz}</math></b> | 0      | 0   | 0  | 0  | 0      | 0  | 0  | 0  | 0      | 0  | 0  | 0  | 0      | 0  | 0  | 0  |
| <b>1,2,3,4-<math>\text{Cl}_4\text{Bz}</math></b> | 0      | 0   | 2  | 2  | 0      | 0  | 3  | 0  | 2      | 3  | 2  | 4  | 2      | 4  | 4  | 4  |

b) Übersicht über den Umsatz [%] von  $2,4,6\text{-Cl}_3\text{Ph}$  zu PCBz  
Zunahme: .....→

|               | 250 °C | 300 °C | 350 °C | 400 °C |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| <b>1 min</b>  | 0,02   | 0,08   | 0,35   | 1,42   |
| <b>15 min</b> | 0,04   | 0,31   | 0,67   | 2,23   |
| <b>30 min</b> | 0,08   | 0,61   | 0,81   | 1,93   |
| <b>60 min</b> | 0,10   | 0,77   | 1,13   | 2,23   |

Die möglichen Dechlorierungs- und Weiterchlorierungsrouten von  $2,4,6\text{-Cl}_3\text{Ph}$  in die Chlorbenzolisomere ist im folgenden Reaktionsschema veranschaulicht. Die Isomere, die in den höchsten Konzentrationen gebildet wurden, sind fett markiert.



**Abb. 5.3-2** Reaktionsschema der Bildung von Chlorbenzolen aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph bei der thermischen Behandlung von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph auf MFA-I

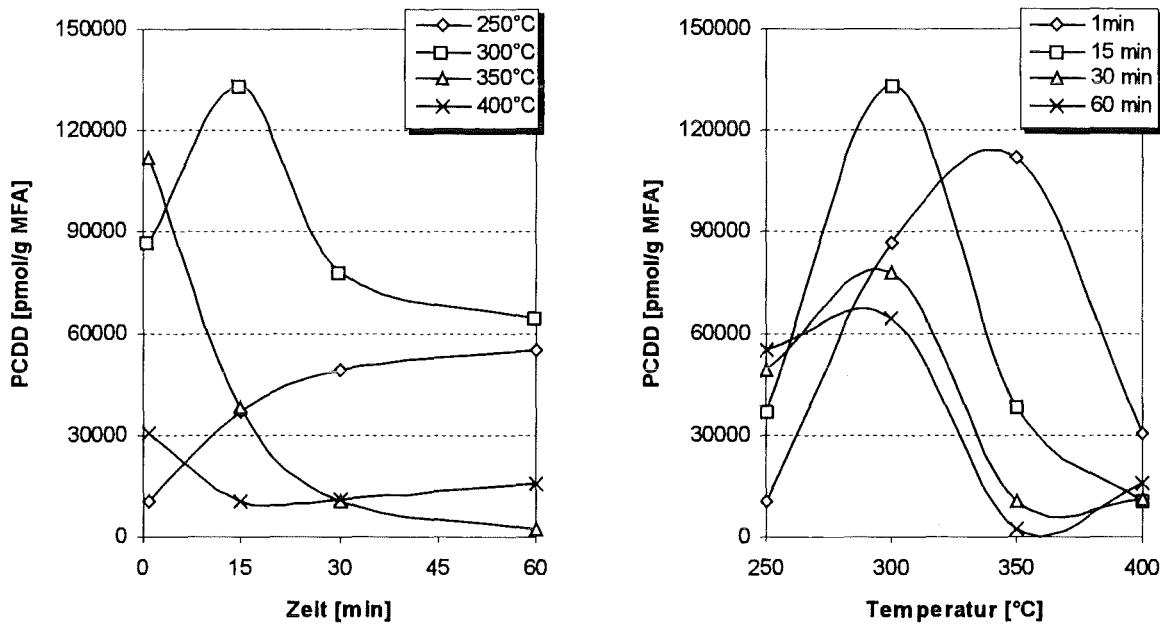
### 5.3.3 Bildung von PCDD/F aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph auf Modellflugasche

Das hohe PCDD-Bildungspotential von Chlorphenolen wurde in den letzten Kapiteln mehrfach betont. In diesem Kapitel soll der Einfluß der Reaktionstemperatur und -zeit auf die Reaktionen von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zu PCDD/F näher untersucht werden. In Abb. 5.3-3 ist der Konzentrationsverlauf der PCDD sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur als auch der Zeit dargestellt. Die Konzentration an PCDD nimmt bei 250 °C kontinuierlich mit der Reaktionszeit zu. Eine Erhöhung der Temperatur um 50 °C auf 300 °C führt zu einem Konzentrationsmaximum nach einer Reaktionszeit von 15 min. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 350 °C bzw. 400 °C resultiert bereits nach einer 1-minütigen Reaktionszeit sehr hohe PCDD-Konzentrationen. Danach wird nur eine Abnahme der PCDD-Konzentration beobachtet.

Mit Ausnahme der Versuchsreihe mit 1-minütiger thermischer Behandlungszeit wurde für die übrigen Reaktionszeiten ein Konzentrationsmaximum bei 300 °C erhalten. Dieses



Maximum ist die Folge zweier konkurrierender Mechanismen: Bildungs- und Zersetzungsreaktion von PCDD und Abbau des Eduktes, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung schneller mit der Temperatur als die Bildungsgeschwindigkeit zunimmt. Ab 350 °C ist die Temperatur hoch genug, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung höher als die der Bildungsreaktion ist, so daß Netto eine Konzentrationsabnahme gegenüber einer Reaktionstemperatur von 300 °C resultiert. In Kap. 5.2.2 wurde bei der thermischen Behandlung von EPA-FA mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph ein PCDD-Konzentrationsmaximum bei 350 °C erreicht. Ein direkter Vergleich beider Versuchsserien ist sehr schwierig, da unterschiedliche Dotierungstechniken und Matrices verwendet wurden.



**Abb. 5.3-3** Konzentrationsverlauf der PCDD nach thermischer Behandlung der mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierten MFA-I (5 mg/g) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und –zeit

Im Gegensatz zu den Experimenten in Kap. 5.2 wurden hier nur bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C und einer Reaktionszeit von 1 min Cl<sub>4</sub>DD in den höchsten Konzentrationen gebildet. Für die übrigen Reaktionszeiten wurden bei 250 °C überwiegend Cl<sub>6</sub>DD gefolgt von den Cl<sub>4</sub>DD erhalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C ist das Homologenmuster von den Cl<sub>6</sub>DD geprägt, wobei mit zunehmender Reaktionszeit der Anteil der Cl<sub>7</sub>DD und Cl<sub>8</sub>DD zunimmt.

Dieser Trend setzt sich bei 350 °C fort. Hier ist nur bei einer Reaktionszeit von 1 min der Anteil der Cl<sub>6</sub>DD an der Gesamtkonzentration am höchsten. Für die übrigen Reaktionszeiten wurden Cl<sub>8</sub>DD in den höchsten Konzentrationen erhalten.

Eine Reaktionstemperatur von 400 °C führt zu einer Abnahme des Chlorierungsgrades mit zunehmender Reaktionszeit.

Insgesamt wird also mit steigender Temperatur von 250 bis 350 °C ein Trend zu höherchlorierten Spezies beobachtet. Der Anteil höherchlorierter Dibenzodioxine nimmt von 250 bis 350 °C zu, wobei der Einfluß der Reaktionszeit schwach ausgeprägt ist. Wie bereits für die Erklärung des PCDD-Konzentrationsmaximums bei 300 °C begründet, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzungsreaktionen ab 350 °C schneller als die der

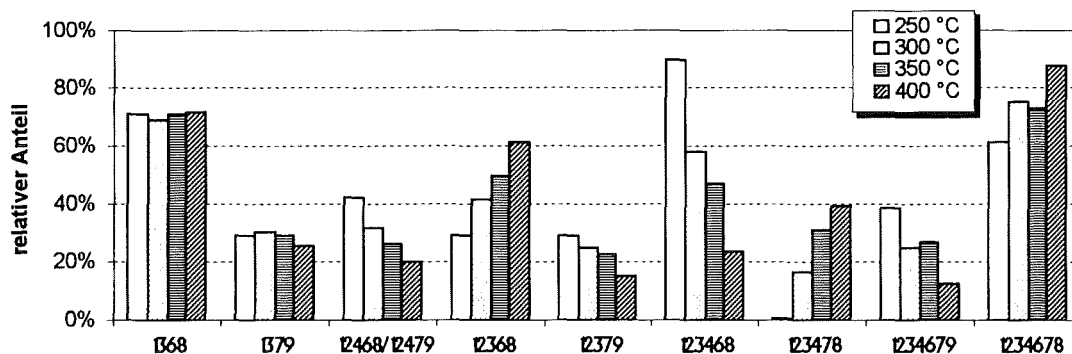
Bildungsreaktion der PCDD zu. Dies führt auch zu eine Abnahme des Chlorierungsgrades aufgrund zunehmender Dechlorierung.

Die in den höchsten Konzentrationen gebildeten PCDD-Isomere sind in Tab 5.3-4 zusammengefaßt. Es handelt sich dabei um die gleichen Isomere, wie bereits in Kap. 5.2.1 berichtet. Von besonderem Interesse ist hier der Einfluß der Reaktionstemperatur auf den Anteil der einzelnen Isomeren. Aus den Daten geht hervor, daß das Verhältnis von 1,3,6,8- zu 1,3,7,9-Cl<sub>4</sub>DD unabhängig von Reaktionstemperatur und -zeit ist: Die Konzentration des direkten Reaktionsproduktes (1,3,6,8-Cl<sub>4</sub>DD) ist doppelt so hoch als des über die *Smiles-Umlagerung* gebildeten PCDD-Isomers (1,3,7,9-Cl<sub>4</sub>DD).

**Tab. 5.3-4** Prozentuale Verteilung der in höchsten Konzentrationen gebildeten PCDD-Isomeren innerhalb der Homologengruppen nach thermischer Behandlung der mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierten MFA-I (5 mg/g) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit

| Zeit [min]                                        | 250 °C |     |     |     | 300 °C |     |     |     | 350 °C |     |     |     | 400 °C |     |     |     |
|---------------------------------------------------|--------|-----|-----|-----|--------|-----|-----|-----|--------|-----|-----|-----|--------|-----|-----|-----|
|                                                   | 1      | 15  | 30  | 60  | 1      | 15  | 30  | 60  | 1      | 15  | 30  | 60  | 1      | 15  | 30  | 60  |
| 1,3,6,8-<br>1,3,7,9-                              | 67     | 68  | 71  | 66  | 66     | 63  | 69  | 75  | 59     | 75  | 71  | 77  | 68     | 77  | 72  | 74  |
| Summe                                             | 100    | 100 | 100 | 99  | 100    | 96  | 99  | 99  | 94     | 99  | 100 | 100 | 99     | 100 | 98  | 96  |
| 1,2,4,6,8-;1,2,4,7,9-<br>1,2,3,6,8-<br>1,2,3,7,9- | 41     | 45  | 42  | 41  | 44     | 37  | 32  | 35  | 34     | 25  | 26  | 22  | 22     | 18  | 20  | 19  |
| Summe                                             | 100    | 100 | 100 | 100 | 100    | 99  | 98  | 96  | 97     | 96  | 98  | 98  | 98     | 97  | 97  | 98  |
| 1,2,3,4,6,8-<br>1,2,3,4,7,8-                      | 97     | 97  | 96  | 95  | 95     | 89  | 58  | 51  | 82     | 30  | 47  | 25  | 32     | 17  | 23  | 40  |
| Summe                                             | 98     | 98  | 97  | 96  | 96     | 92  | 75  | 70  | 92     | 46  | 78  | 70  | 68     | 62  | 63  | 77  |
| 1,2,3,4,6,7,9-<br>1,2,3,4,6,7,8-                  | 32     | 38  | 39  | 40  | 42     | 36  | 25  | 22  | 31     | 28  | 27  | 18  | 30     | 14  | 12  | 10  |
| Summe                                             | 100    | 100 | 100 | 100 | 100    | 100 | 100 | 100 | 100    | 100 | 100 | 100 | 100    | 100 | 100 | 100 |

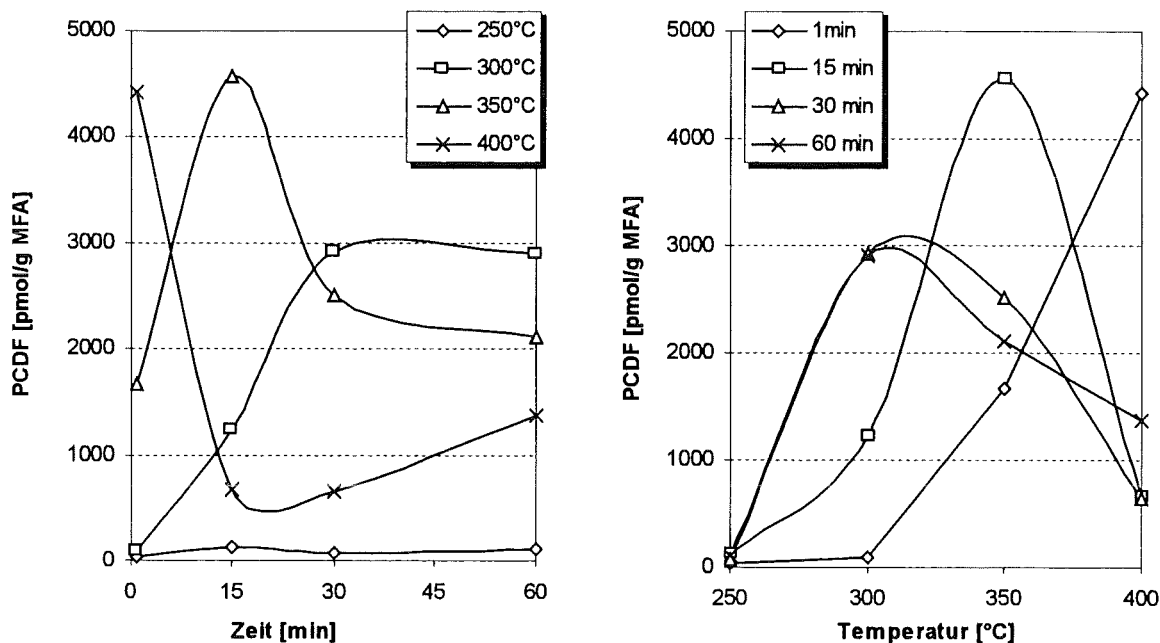
In Abb. 5.3-4 sind die Werte für eine Reaktionszeit von 30 min und den gesamten Temperaturbereich dargestellt. Bei den Pentachlordibenzodioxinen nimmt mit steigender Temperatur der Anteil der beiden zusammen eluierenden Isomere: 1,2,4,6,8-/1,2,4,7,9-Cl<sub>5</sub>DD und des 1,2,3,7,9-Cl<sub>5</sub>DD-Isomers ab, der des 1,2,3,6,8-Cl<sub>5</sub>DD zu. Bei den Hexachlordibenzodioxinen nimmt der Anteil des 1,2,3,4,6,8-Cl<sub>6</sub>DD ab. Dieser Abnahme steht die Zunahme von 1,2,3,4,7,8-Cl<sub>6</sub>DD gegenüber. Bei den Heptachlordibenzodioxinen ist die Bildung von 1,2,3,4,6,7,8-Cl<sub>7</sub>DD gegenüber 1,2,3,4,6,7,9-Cl<sub>7</sub>DD bevorzugt.



**Abb. 5.3-4** Vergleich der Anteile einiger ausgewählter PCDD-Isomere in Abhängigkeit von der Temperatur; der Anteil der einzelnen Isomere bezieht sich auf die entsprechende Chlorhomologengruppe, Reaktionszeit: 30 min

Der Vergleich der PCDD-Konzentration (31610 ng /g) des Versuches bei 300 °C und einer Reaktionszeit von 30 min mit dem Experiment aus Kap. 5.2 (Tab. 5.2-7, 24110 ng/g) zeigt, daß die Verdünnung mit Glasperlen den Umsatz des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zu PCDD auf Modellflugasche kaum beeinflusst. Ohne Verdünnung wurde sogar ein geringfügig höherer Umsatz erhalten. In beiden Versuchen wurde MFA-I mit 5 mg 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/g dotiert. Der höchste Umsatz des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zu PCDD beträgt hier 1 % (300 °C und 15 min).

Für die PCDF-Bildung aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph wurde ein annähernd ähnliches Bild (Abb. 5.3-5) wie für die PCDD-Bildung erhalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C ist die PCDF-Bildung vernachlässigbar. Eine Reaktionstemperatur von 300 °C führt zu einer starken Zunahme der PCDF-Konzentration bis zu einer Reaktionszeit von 30 min. Im Gegensatz zu den PCDD resultiert hier erst bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C und einer Reaktionszeit von 15 min ein Konzentrationsmaximum. Bei 400 °C werden hohe PCDF-Konzentrationen für sehr kurze Reaktionszeiten erhalten; mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die PCDF-Konzentration dann drastisch ab.



**Abb. 5.3-5** Konzentrationsverlauf der PCDF nach thermischer Behandlung der 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierten MFA-I (5 mg/g) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit

Mit zunehmender Reaktionszeit wird die optimale Bildungstemperatur zunehmend zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Während eine 1-minütige thermische Behandlung durch eine Konzentrationssteigerung im gesamten Temperaturbereich geprägt ist, wird für eine Reaktionszeit von 15 min ein PCDF-Konzentrationsmaximum bei 350 °C durchlaufen. Reaktionszeiten von 30 bzw. 60 min führen zu einem vergleichbaren PCDF-Konzentrationsverlauf mit einem Maximum bei 300 °C.

Bei 250 °C ist die Bildung von PCDF nicht signifikant und bei 400 °C führt der schnelle Abbau beider Verbindungsklassen zu einem ähnlichen Konzentrationsverlauf, so daß für diese Temperaturen das PCDD/PCDF-Verhältnis von der Reaktionszeit unbeeinflusst bleibt. Dagegen wird bei 300 °C für die PCDD ein Konzentrationsmaximum und für die PCDF eine

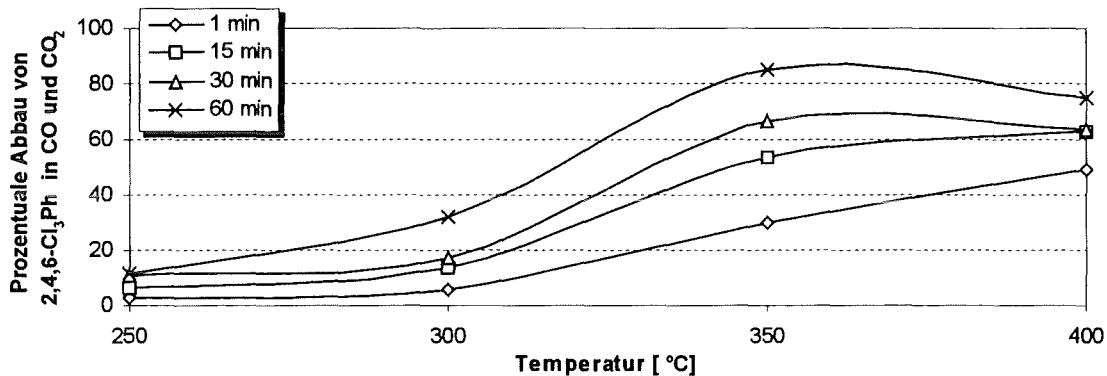
kontinuierliche Zunahme der Konzentrationen mit der Reaktionszeit erhalten. Bei 350 °C nehmen die PCDD-Konzentrationen bereits nach kurzen Reaktionszeiten kontinuierlich ab und die PCDF zeigen ein Konzentrationsmaximum für eine Reaktionszeit von 15 min. Für beide Reaktionstemperaturen (300 und 350 °C) resultiert damit eine Abnahme des PCDD/PCDF-Verhältnisses mit zunehmender thermischer Behandlungszeit.

Wie bereits bei den PCDD beobachtet ist auch das PCDF-Isomerenmuster durch höhere Chlorierungsgrade ( $\text{Cl}_6\text{DF}$  und  $\text{Cl}_7\text{DF}$ ) geprägt.

### 5.3.4 Abbau des 2,4,6- $\text{Cl}_3\text{Ph}$ zu CO und $\text{CO}_2$ auf Modellflugasche

Trotz des hohen Chlorierungsgrades des Trichlorphenols stellt der Abbau zu CO und  $\text{CO}_2$  die Hauptreaktion dar. Bereits bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C wurden ca. 10 % des Trichlorphenols zu  $\text{CO}_2$  abgebaut. Der oxidative Abbau des Trichlorphenols nimmt kontinuierlich mit der Temperatur zu. Bei 400 °C werden bereits 60 % des Trichlorphenols in CO und  $\text{CO}_2$  umgewandelt. Damit stellt auch für Chlorphenole ähnlich wie für Restkohlenstoff der Abbau in die beiden Kohlenoxide die Hauptreaktion dar.

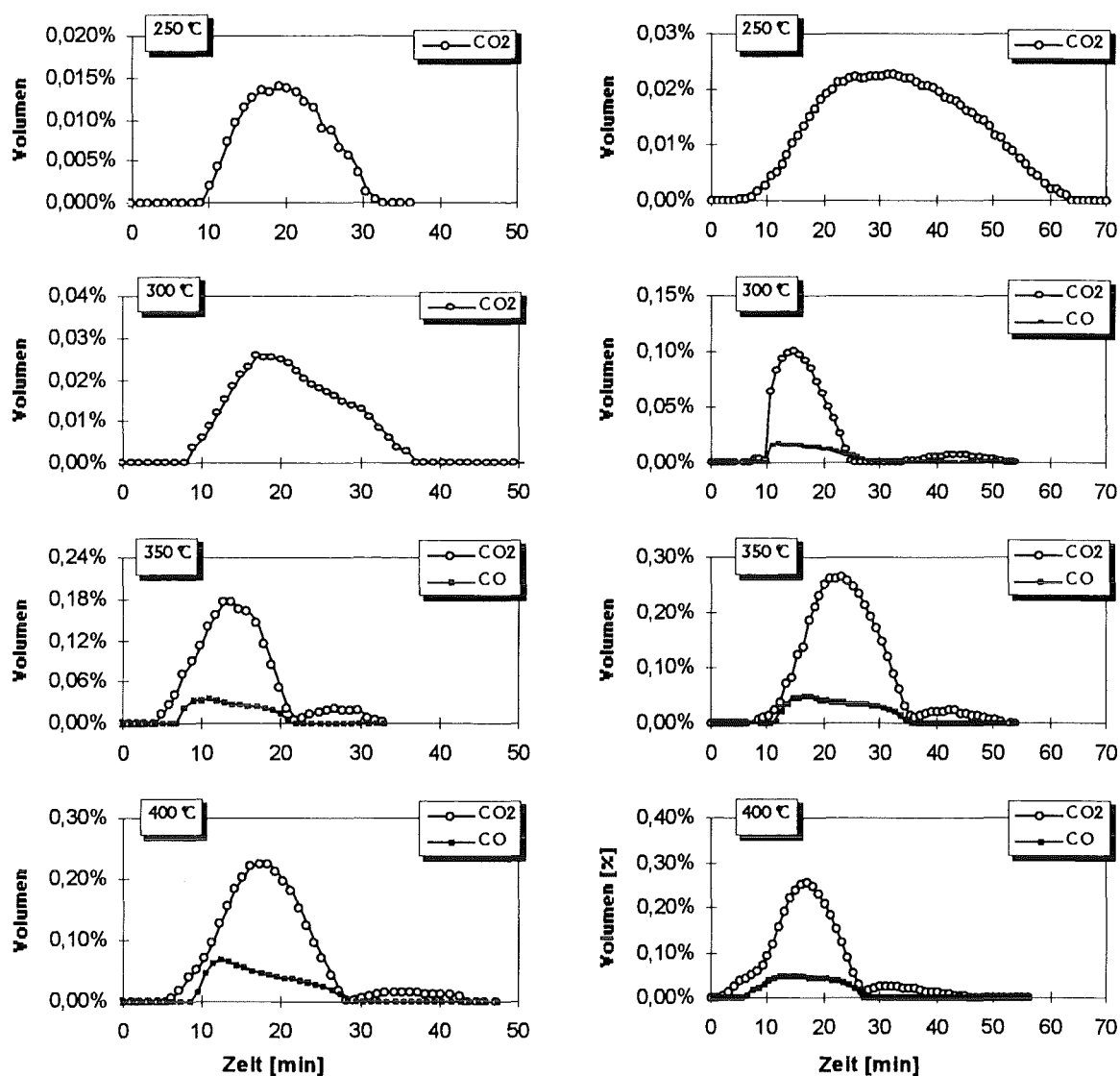
Die entsprechenden prozentualen Umsätze des Trichlorphenols zu CO und  $\text{CO}_2$  sind in Tab. 8.20 des Anhangs aufgelistet. Übersichtlich ist die Zunahme des oxidativen Abbaus des Trichlorphenols in folgendem Diagramm (Abb. 5.3-7) aufgeführt.



**Abb. 5.3-7** Abbau [%] von 2,4,6- $\text{Cl}_3\text{Ph}$  in CO und  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit

Der Konzentrationsverlauf der CO- und  $\text{CO}_2$ -Bildung ist für den Temperaturbereich 250 - 400 °C jeweils für eine Reaktionszeit von 1 und 30 min in Abb. 5.3-8 dargestellt. Wie aus den Kurven erkennbar ist, wurde auch bei einer 1-minütigen Reaktionszeit noch nach 20 min  $\text{CO}_2$  im Gasstrom gemessen. Dies liegt daran, daß  $\text{CO}_2$  nach der Entstehung zum Teil noch auf der Modellflugasche adsorbiert bleibt. Die online-Messungen wurden erst nach Erreichung der Nullmarke beendet.

Bei niedriger Reaktionstemperatur (250 °C) wird kein CO gebildet. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und höher wurden geringe Mengen an CO gemessen. Bei 300 °C wird erst ab einer Reaktionszeit von 15 min CO freigesetzt. Für die Reaktionen, in denen auch CO gebildet wurde, beträgt das Verhältnis  $\text{CO}_2/\text{CO}$  ungefähr 5.



**Abb. 5.3-8** Konzentrationsverlauf von CO und CO<sub>2</sub>  
 Die Volumenprozentage sind normiert auf 1 g MFA-I  
 Reaktionszeit: linke Spalte: 1 min, rechte Spalte: 30 min

Interessant ist auch die Beobachtung, daß für Reaktionstemperaturen höher als 300 °C die CO<sub>2</sub>-Kurve ein zweites, kleineres Maximum aufweist (bei 300 °C und einer Reaktionszeit von 1 min kein zweites Maximum). Da bereits nach 1-minütiger Reaktionszeit mehr als 91 % des Trichlorphenols umgesetzt sind, handelt es sich bei dem zweiten Maximum um einen Abbau von Produkten des Trichlorphenols. Dieses zweite Maximum im CO<sub>2</sub>-Konzentrationsprofil steht in der Tat in direktem Zusammenhang mit den PCDD-Konzentrationen. Für die Experimente bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C wird für die PCDD ein Konzentrationsmaximum für eine Reaktionszeit von 15 min erhalten. Und genau bei dieser Reaktionstemperatur und Reaktionszeit tritt zum ersten Mal in der Versuchsserie ein zweites CO<sub>2</sub>-Konzentrationsmaximum im Gastrom auf, d.h. die Abnahme der PCDD-Konzentration widerspiegelt sich im erneuten Konzentrationsanstieg von CO<sub>2</sub>. Für die übrigen Versuche (350 und 400 °C) wird bereits ab einer Reaktionszeit von 1 min ein Rückgang der PCDD-Konzentration erhalten und bei allen Temperaturen ein zweiter CO<sub>2</sub>-Peak.

## 5.4 Umsetzung von Diphenylether auf Modellflugasche zu PCPh, PCBz und PCDD/F

In Kapitel 5.1.2 wurde für die Bildung einer großen Anzahl an PCDD-Isomeren aus Kohlenstoff eine Kondensation zwischen Chlorphenolen und Phenylringen vorgeschlagen, die noch über ein oder zwei C-Atome mit der Kohlenstoffmatrix kovalent verbunden sind. Dabei wurden für die PCDD-Bildung „Diphenylether-“ und „ortho-Hydroxydiphenylether-Strukturen“ als Zwischenstufen postuliert.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde MFA-I mit 40 mg Diphenylether dotiert und bei 300 °C für 30 min unter verschiedenen Atmosphären (synthetische Luft bzw. Stickstoff) behandelt.

Polychlorierte Diphenylether sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität auf Flugaschen nur in sehr geringen Mengen nachweisbar<sup>74,130</sup>. In Pyrolyseexperimenten erhielten Lindahl et.al.<sup>81</sup> für eine Umsetzung von PCDE zu PCDD/F Ausbeuten in der Größenordnung von 0,1 - 4,5 %. Aus dem Isomerenmuster der PCDD/F haben sie folgende Bildungsrouten vorgeschlagen:

- i Verlust von zwei ortho-Chloratomen oder eines ortho-Wasserstoffs und eines ortho-Chlors unter Bildung der C-C-Bindung liefert PCDF
- ii Abspaltung von zwei ortho-Chloratomen liefert PCDD

Aus der klassischen Chemie ist die durch Palladiumacetat katalysierte<sup>132,133</sup> und die photo- und thermochemische Cyclisierung<sup>79,134,135</sup> von Diphenylether zu PCDF bekannt. Einen Übersichtsartikel über PCDE liefert eine Veröffentlichung von Becker et.al.<sup>101</sup>.

Obwohl sich die Bedingungen der oben zitierten Reaktionsmöglichkeiten zur Darstellung von PCDD/F aus PCDE von denen auf Flugaschen unterscheiden, können auf Flugaschen, wie bereits für 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph gezeigt, ähnliche klassische Reaktionen stattfinden.

Die Ergebnisse der Versuche mit Kohlenstoff zeigten, daß die Knüpfung einer C-C-Bindung zwischen zwei Phenylringen auf Flugasche unter den thermischen Bedingungen (250 - 400 °C) vernachlässigbar gering ist. Daher sollte auch Diphenylether oder PCDE ähnlich den Reaktionen von Biphenyl oder PCB<sup>102,103</sup> (nach Oxidation in ortho-Stellung) hauptsächlich zur Ausbildung einer C-O-C-Bindung und damit zu PCDD führen. Über die prinzipielle Möglichkeit der Chlorierung von Diphenylether auf Modellflugasche (Florisil, CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>) berichteten Jay et.al.<sup>136</sup>.

Wie erwartet, wurden bei der thermischen Behandlung (300 °C, 30 min) der mit Diphenylether dotierten Modellflugasche unter synthetischer Luft bevorzugt PCDD gebildet (87 % der Gesamtmenge der PCDD/F). Wie vermutet, ist die Ausbildung einer C-O-C-Bindung gegenüber der direkten C-C-Verknüpfung favorisiert. Für die Bildung von PCDD aus Diphenylether gibt es zwei plausible Reaktionswege:

- a) ortho-Hydroxylierung des einen Ringes und ortho-Chlorierung des anderen Ringes mit anschließender Abspaltung von HCl

b) Kondensation von Phenolen bzw. Chlorphenolen - den Spaltprodukten von Diphenylether bzw. PCDE.

Diese Schlußfolgerung stützt sich auf dem Isomerenmuster der PCDD. Es wurden bevorzugt PCDD-Isomere erhalten, die auf eine Beteiligung von 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zurückführbar sind. Diese Hypothese wird auch durch die hohen Konzentrationen an Chlorphenolen, vor allem des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph untermauert.

Nicht auszuschließen ist, daß Diphenylether in den Positionen 2, 4 und 6 chloriert wird, so daß eine Ringschlußreaktion zu PCDD zu einem ähnlichen PCDD-Isomerenmuster wie die Kondensation von 2,4,6-Trichlorphenol führen kann.

Um einen weiteren Anhaltspunkt für diese Theorie zu erhalten, wurde obiger Versuch unter Stickstoff wiederholt. Durch den Ausschluß von Sauerstoff ist eine PCDD-Bildung aus Diphenylether bzw. PCDE weiterhin möglich allerdings nur durch Kondensation von Phenolen oder PCPh; eine ortho-Hydroxylierung ist unter diesen Bedingungen ausgeschlossen. Die Bildung von PCDF aus Diphenylether (d.h. C-C-Verknüpfung) sollte unter Stickstoff ähnlich ablaufen wie in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre.

Wie aus den Daten in Tab. 5.4-1 und 8.21 hervorgeht, entstehen auch unter Stickstoff mehr PCDD als PCDF (74 % der Gesamtmenge der PCDD/F). Das heißt, daß die Oxidation des Diphenylethers in ortho-Stellung durch Luftsauerstoff bei 300 °C nur zu einem geringen Anteil zur Bildung von ortho-Hydroxydiphenylether - „Prädioxine“ – beiträgt. Im postulierten Reaktionsmechanismus für die Bildung von PCDD durch Kondensation von Chlorphenolen mit Phenylringen, die noch Teil der Kohlenstoffmatrix sind, handelt es sich daher vermutlich eher um Phenylringe mit bereits vorhandener Hydroxylgruppe.

**Tab. 5.4-1** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh, PCBz und PCDD/F nach thermischer Behandlung einer Modellflugasche dotiert mit Diphenylether (40 mg/g)  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

|             | I (synth. Luft) | II-a (Stickstoff) | II-b (synth. Luft) |
|-------------|-----------------|-------------------|--------------------|
| <b>PCPh</b> | 3940            | 15340             | 790                |
| <b>PCBz</b> | 3270            | 1380              | 4070               |
| <b>PCDD</b> | 2260            | 1840              | 1330               |
| <b>PCDF</b> | 330             | 640               | 340                |

Im Anschluß an die thermische Behandlung der Modellmischung II-a (unter Stickstoff) wurde ein Teil der Probe auf PCPh, PCBz und PCDD/F untersucht, während ein anderer Teil für weitere 30 min unter synthetischer Luft (II-b) auf 300 °C erhitzt wurde.

Diese weitere Verbrennung der Probe II-a in Gegenwart von Sauerstoff führte zu einer Konzentrationsabnahme aller Substanzklassen, mit Ausnahme der PCBz. Auffallend ist, daß im Versuch unter synthetischer Luft (I) und Stickstoff (II-a) Tetrachlorbenzole dominieren, während im Versuch II-b mehr als 50 % der Benzole zwei- und dreifach chloriert sind. Während fast 50 % der PCDF abgebaut wurden, nahm die Konzentration der PCDD nur um 25 % ab. Obwohl PCDF auf Flugaschen weniger stark abgebaut werden als PCDD, war in diesem Fall der PCDF-Abbau stärker ausgeprägt als der PCDD-Abbau. Dies könnte damit zusammenhängen, daß aus den vorhandenen PCDE und PCPh weitere

PCDD gebildet wurden, so daß die Abnahme der PCDD-Konzentration durch eine Neubildung aus PCPh und PCDE kompensiert wird.

Die Ausbeute an PCDD aus Diphenylether ist sehr gering (0,002 %) verglichen mit der aus Trichlorphenol. Allerdings handelt es sich hierbei auch um eine unchlorierte Verbindung, die unter den Reaktionsbedingungen schnell thermisch zersetzt werden kann. Allgemein steigt die PCDD/F-Ausbeute aus Precursoren mit steigendem Chlorierungsgrad, was auch Ross et.al. in ihren Untersuchungen zur PCDD/F-Bildung aus chlorierten Diphenylethern ( $\text{Cl}_x\text{DPE}$ ,  $x = 0, 3, 4, 5, 10$ ) erhielten<sup>100</sup>. Im Totalionenchromatogramm konnte nach der thermischen Behandlung bei 300 °C sowohl unter Stickstoff als auch unter synthetischer Luft kein Diphenylether mehr nachgewiesen werden. Dagegen wurden chlorierte Diphenylether – Dichlor- bis Heptachlordiphenylether - in hohen Konzentrationen gefunden. Da der Umsatz des Diphenylethers zu PCDD/F im Vordergrund stand, wurde auf eine Quantifizierung der PCDE verzichtet. In den Abbildungen 5.4-1 und 5.4-2 sind die Totalionenchromatogramme eines Modellflugaschenextraktes und einer Waschflaschenlösung abgebildet. Die Peaks, die aufgrund des Massenspektrums oder zum Teil durch Vergleich mit Spektren in der Datenbank zugeordnet werden konnten, sind durchnummeriert. Halbquantitativ kann man aus den beiden Chromatogrammen und aufgrund bekannter PCDD/F-Werte (Tab. 5.4-1) schließen, daß die Weiterchlorierung des Diphenylethers in höherem Maß stattfindet als die PCDD/F-Bildung.

Auffallend ist die hohe PCPh-Konzentration verglichen mit der Konzentration der PCBz. Eine Zersetzung von Diphenylether unter Spaltung der Etherbrücke sollte zu ähnlichen Konzentrationen an PCPh und PCBz führen. Durch Kondensation von Chlorphenolen zu PCDD würde man daher eher geringere Mengen an PCPh verglichen mit PCBz erwarten.

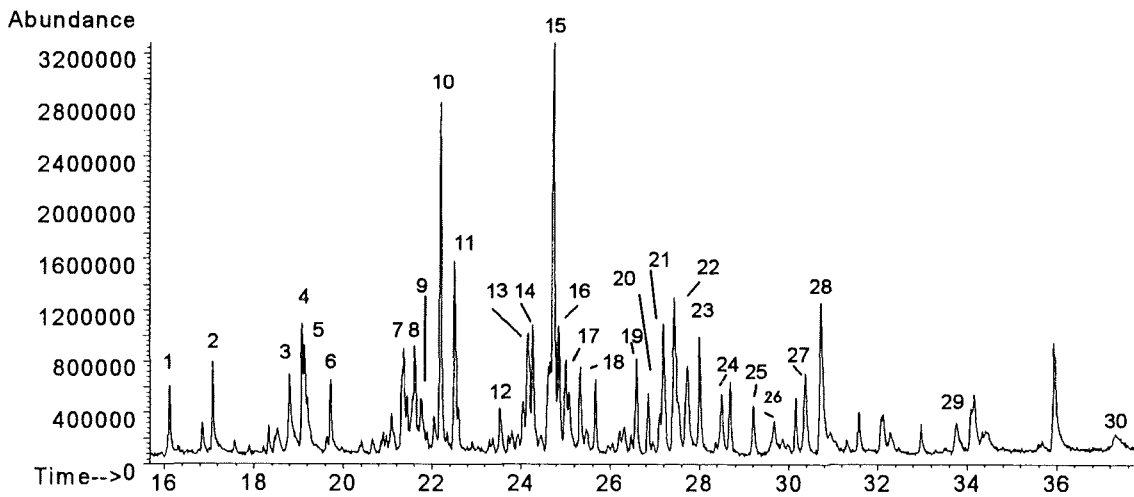
Die Produkte aus Diphenylether unterscheiden sich sowohl im Homologen - als auch im Isomerenmuster von den Produkten, die aus Kohlenstoff gebildet werden (vgl. Kap. 5.1.1 - 5.1.5). Erstere weisen einen deutlich niederen Chlorierungsgrad auf. Ähnliche Beobachtungen machte Jiménez Leal bei der Umsetzung diverser aromatischer Vorläuferverbindungen (Toluol, Benzol, Benzaldehyd, Fluoren und Naphthalin) in Gegenwart von Kohlenstoff auf einer Modellflugasche<sup>39</sup>.

Unter den Chlorphenolen wurden wie im Falle der kohlenstoffdotierten Modellflugasche folgende Isomere gebildet: 2,4/2,5- $\text{Cl}_2\text{Ph}$ , 2,4,6- $\text{Cl}_3\text{Ph}$ , 2,3,4,6- $\text{Cl}_4\text{Ph}$  und  $\text{Cl}_5\text{Ph}$ . Das Isomerenmuster der Chlorbenzole wird durch die hohen Konzentrationen folgender Isomere geprägt: 1,4- $\text{Cl}_2\text{Bz}$ , 1,3,5-, 1,2,3- $\text{Cl}_3\text{Bz}$ , 1,2,3,5- und 1,2,3,4- $\text{Cl}_4\text{Bz}$ . Wie die Totalionenchromatogramme in Abb. 5.4-1 und 5.4-2 zeigen, entstehen in sehr hohen Mengen chlorierte Diphenylether. Die Erhöhung der Benzolkonzentration bei der thermischen Behandlung der Probe Ia unter synthetischer Luft könnte mit einer Zersetzung chlorierter Diphenylether zusammenhängen. Das würde auch die hohen Konzentrationen der Di- und Trichlorbenzole erklären, da Tetra- und Pentachlordiphenylether im Totalionenchromatogramm am häufigsten vertreten sind. Da die Isomerenmuster der Tri- und Tetrachlorbenzole voneinander abweichen, dürften hier mehrere Reaktionswege eine Rolle spielen, z.B. Bildung aus Chlorphenolen oder chlorierten Diphenylether.

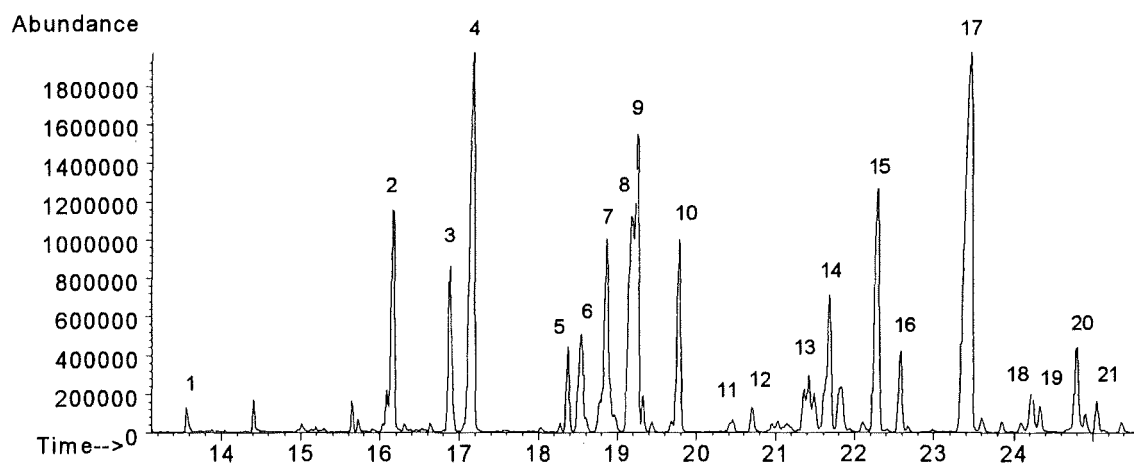


**Tab. 5.4-2** Prozentuale Verteilung der gebildeten Chlorbenzolisomere innerhalb der Chlorhomologengruppen nach thermischer Behandlung einer mit Diphenylether dotierten MFA unter Stickstoff und synthetischer Luft  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

|                            | I (synth. Luft) | II-a (Stickstoff) | II-b (synth. Luft) |
|----------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|
| 1,3-Cl <sub>2</sub> Bz     | 33              | 14                | 42                 |
| 1,4-Cl <sub>2</sub> Bz     | 49              | 52                | 40                 |
| 1,2-Cl <sub>2</sub> Bz     | 18              | 34                | 19                 |
| 1,3,5-Cl <sub>3</sub> Bz   | 48              | 25                | 11                 |
| 1,2,4-Cl <sub>3</sub> Bz   | 16              | 29                | 17                 |
| 1,2,3-Cl <sub>3</sub> Bz   | 36              | 47                | 72                 |
| 1,2,3,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 46              | 13                | 56                 |
| 1,2,4,5-Cl <sub>4</sub> Bz | 5               | 9                 | 9                  |
| 1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> Bz | 49              | 76                | 38                 |



**Abb. 5.4-1** Produkte aus der thermischen Behandlung einer mit Diphenylether dotierten MFA unter synthetischer Luft; Produkte adsorbiert auf dem Feststoff  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min  
1,2: Cl<sub>2</sub>DPE; 3, 4, 5, 6, 7: Cl<sub>3</sub>DPE; 8, 9, 10, 11, 13: Cl<sub>4</sub>DPE;  
12, 14, 15, 16, 17, 18: Cl<sub>5</sub>DPE; 19, 20, 22, 23, 24: Cl<sub>6</sub>DPE; 25, 26, 27: Cl<sub>7</sub>DPE;  
21: Cl<sub>5</sub>DD; 28: Cl<sub>6</sub>DD; 29: Cl<sub>7</sub>DD; 30: Cl<sub>8</sub>DD



**Abb. 5.4-2** Produkte aus der thermischen Behandlung einer mit Diphenyltether dotierten MFA unter synthetischer Luft; Produkte gefunden in der Waschflasche  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min  
1: DF; 2, 3, 4: Cl<sub>3</sub>DPE; 5, 7, 8, 9, 10: Cl<sub>3</sub>DPE; 6: Cl<sub>2</sub>DF;  
11, 12, 13, 14, 15, 16: Cl<sub>4</sub>DPE; 17, 18, 19, 20, 21: Cl<sub>5</sub>DPE

## 6 Zusammenfassung

Organochlorverbindungen, insbesondere die hochtoxischen PCDD/F stehen seit Anfang der 80er Jahre im Mittelpunkt zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Für ihre Bildung in Müllverbrennungsanlagen werden zwei unterschiedliche Mechanismen postuliert: a) homogene Gasphasenreaktionen organischer Radikale im Hochtemperaturbereich und b) heterogene, flugaschenkatalysierte Bildung aus Restkohlenstoff (*De-Novo-Synthese*) oder aus Vorläuferverbindungen im Niedertemperaturbereich.

In der vorliegenden Arbeit wurden die heterogenen PCDD/F-Bildungsreaktionen näher untersucht.

PCDD/F sind cyclische Ether, die man sich durch Kombination zweier Phenylringe mit anschließender Ringschlußreaktion aufgebaut denken kann. Anhand eines Flugaschen-Modellsystems mit isotoopenmarkiertem Kohlenstoff wurden in dieser Arbeit die Reaktionswege der PCDD/F-Bildung untersucht. Die thermische Behandlung einer solchen Modellflugasche unter Bedingungen, wie sie in Müllverbrennungsanlagen herrschen, zeigte, daß die *De-Novo-Synthese* von PCDD/F nach zwei unterschiedlichen Reaktionswegen abläuft: i) direkter Abbau vorgebildeter dibenzodioxin- und dibenzofuranverwandter Strukturen aus dem Kohlenstoff ohne Beteiligung aromatischer C<sub>6</sub>-Intermediate und ii) Bildung aus zwei unabhängigen, aromatischen C<sub>6</sub>-Einheiten.

Entsprechend Reaktionsroute i) entstehen nur Spezies, die aus dem gleichen Kohlenstoffisotop aufgebaut sind, während der zweite Bildungsweg (ii) auch zu Dreiringstrukturen führen kann, bei denen ein aromatischer Ring vollständig aus <sup>12</sup>C und der andere aus <sup>13</sup>C-Atomen aufgebaut ist.

Für die PCDD konnte gezeigt werden, daß beide Reaktionen parallel stattfinden. Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und einer Reaktionszeit von 2 Stunden werden ungefähr 40 % der PCDD durch Kondensation aus *de-novo* gebildeten Phenylringen aufgebaut und 60 % direkt aus der Kohlenstoffmatrix als komplette Strukturen herausgelöst.

Im Gegensatz dazu ist für die PCDF-Bildung nur der direkte Abbau präformierter furanähnlicher Strukturen aus dem Kohlenstoffgerüst von Bedeutung. Für diese Strukturen kommen nur solche Gebilde in Frage, die aus zwei C-C-verknüpften, aromatischen C<sub>6</sub>-Ringern bestehen. Mit einem Anteil von nur 1 % gemischtringiger PCDF (<sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-PCDF) ist die Kondensation aromatischer C<sub>6</sub>-Verbindungen für die PCDF-Bildung nicht signifikant. Die Ausbildung der C-C-Bindung zwischen zwei Phenylringen ist unter diesen Bedingungen vernachlässigbar.

Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt der Anteil der Kondensationsreaktionen für die PCDD um den Faktor 2,5 ab: von 46 % bei 250 °C auf 18 % bei 400 °C. Dieser Rückgang kann mit der Verteilung der ebenfalls *de-novo* gebildeten Chlorphenole zwischen der Feststoff- und der Gasphase korreliert werden. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt der Anteil der Chlorphenole in der Feststoffphase ab, wodurch sie einer katalysierten Weiterreaktion zu PCDD/F entzogen werden.

Im Gegensatz dazu gewinnt mit steigender Temperatur der Kondensationsweg für die PCDF an Bedeutung. Während Kondensationsreaktionen bei 250 °C nur mit 1 % zum Aufbau der PCDF beitragen, sind es bei 400 °C bereits 2,5 %, was einem Anstieg um den Faktor 2,5 entspricht. Da, wie experimentell gezeigt, im gesamten Temperaturbereich die Mengen an adsorbierten Chlorbenzolen auf der Modellflugasche konstant blieben, wurde die Zunahme des Anteils der Kondensationsreaktionen durch die Beteiligung von Chlorbenzolen neben Chlorphenolen als Reaktionspartner erklärt. Des Weiteren wird mit zunehmender Temperatur die Knüpfung der C-C-Bindung zwischen zwei Phenylringen erleichtert.

Das Verhältnis der beiden Reaktionsrouten i) und ii) ist für Reaktionszeiten zwischen 15 min und 4 Stunden konstant und nimmt mit steigendem Kupfergehalt der Modellflugasche ab.

Das Isomerenmuster der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD läßt darauf schließen, daß bei der PCDD-Bildung *de-novo* gebildete  $^{12}\text{C}_6$ - und  $^{13}\text{C}_6$ -PCPh als Intermediate beteiligt sind. Es konnte weiter gezeigt werden, daß neben der Kondensation von Chlorphenolen auch die Reaktion zwischen Chlorphenolen und aromatischen Ringsystemen, die noch über Kohlenstoffatome mit dem Kohlenstoffgerüst kovalent verbunden sind, eine bedeutende Rolle spielt.

Das Isomerenmuster der  $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF lieferte Indizien dafür, daß für die Bildung gemischtringiger PCDF zwei Kondensationsreaktionen verantwortlich sind: Neben der Kondensation von Chlorphenolen spielt auch die Reaktion zwischen Chlorbenzolen und Chlorphenolen eine Rolle. Als Zwischenprodukte kommen hier - ebenfalls wie bei den PCDD - Diphenylether-Strukturen in Frage. Die C-C-Bindung wird vermutlich erst im zweiten Reaktionsschritt gebildet.

Daß Chlorphenole als Zwischenprodukte bei der PCDD-Bildung fungieren, konnte in Versuchen mit Modellflugaschen, dotiert mit  $^{12}\text{C}$ -2,4,6- $\text{Cl}_3\text{Ph}$  und  $^{13}\text{C}$ -markiertem Kohlenstoff, gezeigt werden.

Um die aus den Experimenten mit Modellflugasche gewonnenen mechanistischen Aspekte auf reale Flugaschen übertragen zu können, wurden abschließend *De-Novo-Versuche* mit Göppinger- und US-EPA-Flugasche durchgeführt, die mit  $^{13}\text{C}$ -markiertem Kohlenstoff dotiert wurden. Damit konnte gezeigt werden, daß zum einen der verwendete  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff ein ähnliches Bildungspotential für PCDD/F wie der Restkohlenstoff aufweist. Zum anderen konnten die Verhältnisse von Kondensationsreaktionen zu *direkter De-Novo-Synthese*, die auf den synthetischen Mischungen gefunden wurden, bestätigt werden.

Auch der oxidative Abbau des  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffs erfolgt im gleichem Umfang wie der des Restkohlenstoffs. Diese Experimente zeigen, daß der verwendete amorphe Kohlenstoff und insbesondere auch der  $^{13}\text{C}$ -markierte Kohlenstoff geeignete Modellschubstanzen für die Aufklärung des PCDD/F-Aufbaus aus Restkohlenstoff darstellen.

Zur weiteren Aufklärung der PCDD/F Bildung aus Chlorphenolen als Vorläuferverbindungen wurden Experimente sowohl mit Flugasche als auch mit Modellmischungen durchgeführt, die mit 2,4,6- $\text{Cl}_3\text{Ph}$  dotiert wurden. Die Versuche zeigten, daß Chlorphenole hauptsächlich

zur Bildung von PCDD führen. Bei den Tetrachlordibenzodioxinen handelt es sich um direkte Kondensationsprodukte von Trichlorphenol, sowie um daraus durch *Smiles-Umlagerung* resultierende Isomere. Für die Bildung höherchlorierter Dibenzodioxinisomere kommen sowohl die Kondensation von Trichlorphenol mit höherchlorierten Chlorphenolen als auch die Weiterchlorierung der Tetradibenzodioxinisomere in Frage. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Wegen war nicht möglich. Die PCDF-Bildung aus dem verwendeten Trichlorphenol war sowohl auf Flugasche als auch auf Modellflugasche etwa 100fach kleiner als die der PCDD-Bildung.

Die Studie zweier Dotierungstechniken: einmaliges Dotieren der Matrices mit der Vorläuferverbindung vor Versuchsbeginn verglichen mit einer kontinuierlichen Dosierung des Trichlorphenols in die Gasphase während der thermischen Behandlung zeigte, daß letztere Technik zu einem höherem Umsatz des Trichlorphenols zu PCDD führt. Es wurden Chlorphenolkonzentrationen von 1 – 5 mg/g Reaktionsmischung bzw. 0 – 470 ng 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph/ml Gasphase verwendet. Mit der ersten Dotierungstechnik wurden auf EPA-Flugasche ca. 1 % und auf Modellflugasche 0,7 % des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zu PCDD umgesetzt. Mit der Gasphasendotierung wurde auf EPA-Flugasche ein 6fach höherer und auf Modellflugasche ein 3fach höherer Umsatz erhalten.

Weitere Untersuchungen mit einer konstanten Konzentration von Trichlorphenol auf der Modellflugasche unter Variation von Reaktionstemperatur und Zeit zeigten, daß mit zunehmender Reaktionstemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit für die Zersetzung schneller ansteigt als die der Bildungsreaktion, so daß bei einer Temperatur von 300 °C ein Konzentrationsmaximum durchlaufen wird.

Aus dem Isomerenmuster der Chlorbenzole wurde für den Bildungsmechanismus der Chlorbenzole aus 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph eine ipso-Substitution der Hydroxylgruppe gegen eine Chlorfunktion postuliert. Durch anschließende Dechlorierung bzw. Weiterchlorierung des 1,2,3,5-Cl<sub>4</sub>Bz können die in den höchsten Konzentrationen gebildeten Chlorbenzolisomere erklärt werden.

Die online-Messung der oxidativen Abbauprodukte CO und CO<sub>2</sub> zeigte, daß Trichlorphenol trotz dreifacher Chlorierung einem starken Abbau zu CO und CO<sub>2</sub> unterliegt. Für Reaktionstemperaturen ab 300 °C weist das CO<sub>2</sub>-Konzentrationsprofil zwei Maxima auf. Das erste Konzentrationsmaximum resultiert aus dem Abbau des Trichlorphenols und das zweite Maximum kann mit dem Abbau der PCDD korreliert werden.

---

## 7 Literaturverzeichnis

- 1 Olie, K., Vermeulen, P.L., Hutzinger, O.: Chlorodibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans are Trace Components of Fly Ash and Flue Gas of some Municipal Waste Incinerators in the Netherlands, *Chemosphere* **1977**, 8, 455-459
- 2 Buser, H.R., Bosshardt, H., Rappe, C.: Identification of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin-Isomers Found in Fly Ash, *Chemosphere* **1978**, 2, 165-172
- 3 DOW, Chemical Co. Midland, MI, USA The Trace Chemistries of Fire - A Source of and Routes for the Entry of Chlorinated Dioxins into the Environment **1978**
- 4 Hutzinger, O., Fiedler, H.: Entstehung und Vorkommen polychlorierter Dibenzo-p-dioxine (PCDDs) und Dibenzofurane (PCDFs), *VDI Berichte Nr. 634* **1987**, 17-35
- 5 Clement, R.E.: Sources, Emissions, Transport and Fate, *Chemosphere* **1989**, 18(1-6), 1329-1330
- 6 Marklund, S., Andersson, R., Tysklind, M., Rappe, C.: Emissions of PCDDs and PCDFs in Gasoline and Diesel Fueled Cars, *Chemosphere* **1990**, 20(5), 553-561
- 7 Oehme, M., Müller, M.: Levels and Congener Patterns of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Solid Residues from Wood-Fired Boilers. Influence of Combustion Conditions and Fuel Type, *Chemosphere* **1995**, 30(8), 1527-1539
- 8 Lahl, U.: Sintering Plants of Steel Industry - PCDD/F Emission Status and Perspectives, *Chemosphere* **1994**, 29, 1939-1954
- 9 Harnly, M., Stephens, R., McLaughlin, C., Marcotte, J., Petreas, M., Goldman, L.: Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Contamination at Metal Recovery Facilities, Open Burn Sites, and a Railroad Car Incineration Facility, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29(3), 677-684
- 10 Morimoto, K., Kenji, T.: Effect of Humic Substances on the Enzymatic Formation of OCDD from PCP, *Organohalogen Compounds* **1995**, 23, 387-392
- 11 Fortin, C., Caldbick, D.: Are Dioxins and Furans Predominantly Anthropogenic? *Organohalogen Compounds* **1997**, 32, 417-421
- 12 Czuczwa, J.M., Hites, R.A.: Historical Record of Polychlorinated Dioxins and Furans in Lake Huron Sediments, *Chlorinated Dibenzodioxins and -furans in the Total Environment II*, Butterworth, Stoneham MA **1985**, 59-63
- 13 Winters, D., Anderson, S., Lorber, M., Ferrario, J., Byrne, C.: Trends in Dioxin and PCB Concentrations in Meat Samples from Several Decades of the 20th Century, *Organohalogen Compounds* **1998**, 38, 75-77
- 14 Neidhard, H., Herrmann, M.: Abbau, Persistenz, Transport polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt, *VDI Berichte Nr. 634* **1987**, 303-316
- 15 Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz vom 27.02.1986 (GMBI S.95)
- 16 Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSch V) vom 23.11.1990; BGBl. I, S. 2545, berichtigt S. 2382, *Abfallwirtschaftsjournal* **1991**, 3, 110-119
- 16 Sambeth, J.: Der Seveso-Unfall, *Nachrichten für Chemie, Technik und Labor* **1982**, 30(5), 367-371
- 17 Sandermann, W.: Die Entdeckungsgeschichte des 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxins (TCDD, Dioxin, Sevesogift), *Naturwissenschaftliche Rundschau* **1984**, 37(5), 173-178
- 18 Hutzinger, O., Fink, M., Thoma, H.: PCDD und PCDF: Gefahr für Mensch und Umwelt? *Chemie in unserer Zeit* **1986**, 20(5), 165-170
- 19 Fiedler, H.: Dioxine in Produkten und Abfällen, *VDI Berichte Nr. 1298* **1996**, 231-246

- 20 Ballschmiter, K.: Chemie und Vorkommen der Halogenierten Dioxine und Furane, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39(9), 988-1000
- 21 Neubert, D.: Medizinische Schlußfolgerung und Vorschläge zur Abschätzung und Verminderung des Risikos einer Exposition gegenüber PCDDs und PCDFs, *VDI Berichte Nr. 634* **1987**, 665-674
- 22 Cikryt, P.: Dioxine: Wirkungsmechanismen und Risiken, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39(12), 1405-1406
- 23 Cikryt, P.: Die Gefährdung des Menschen durch Dioxin und verwandte Verbindungen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39(6), 648-656
- 24 Lenoir, D., Sandermann, H.: Entstehung und Wirkung von Dioxinen, *Biologie in unserer Zeit* **1993**, 23(6), 363-369
- 25 Eikmann, T., Fischer, A.B., Eikmann, S.: Toxikologie und Belastungspfade von Dioxinen, *VDI Berichte Nr. 1298* **1996**, 1-15
- 26 Yang, J.-H.: Alterations of Signal Transduction Pathways Involved in 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin Induced Malignant Transformation of Human Cells in Culture, *Chemosphere* **1998**, 36(14), 3015-3031
- 27 Ballschmiter, K., Bacher, R.: Dioxine, *VCH Verlag, Weinheim* **1996**
- 28 Oehme, M.: Handbuch Dioxine, *Spektrum, Akademischer Verlag* **1998**
- 29 Ballschmiter, K., Braunmiller, I., Niemczyk, R., Swerev, M.: Reaction Pathways for the Formation of Polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and -dibenzofurans (PCDF) in Combustion Processes: II. Chlorobenzenes and Chlorophenols as Precursors in the Formation of Polychloro-dibenzodioxins and -dibenzofurans in Flame Chemistry, *Chemosphere* **1988**, 17(5), 995-1005
- 30 Shaub, W.M., Tsang, W.: Dioxin Formation in Incinerators, *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 721-730
- 31 Shaub, W.M., Tsang, W.: Overview of Dioxin Formation in Gas and Solid Phases under Municipal Incinerator Conditions, in Keith, L.H., Rappe, C., Choundhary, G.: "Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans in the Total Environment II", *Butterworth Publishers, Stoneham, MA* **1985**, 469-487
- 32 Nottrodt, A., Düwel, U., Ballschmiter, K.: Ursachen und Minderung von PCDD/PCDF-Emissionen bei Müllverbrennungsanlagen-Neue Untersuchungsergebnisse, *VDI Berichte Nr. 634* **1987**, 595-635
- 33 Vogg, H., Stieglitz, L.: Thermal Behaviour of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Incinerators, *Chemosphere* **1986**, 15(9-12), 1373-1378
- 34 Stieglitz, L., Vogg, H.: On Formation Conditions of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Waste Incinerators, *Chemosphere* **1987**, 16(8/9), 1917-1922
- 35 Stieglitz, L., Vogg, H.: Bildung und Abbau von Polychlordibenzodioxinen und -furanen in Flugaschen der Müllverbrennung, *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **1988**, 2(4-11)
- 36 Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Roth, W., Vogg, H.: On the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators, *Chemosphere* **1989**, 18(1-6), 1219-1226
- 37 Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W.: The Role of Particulate Carbon in the De-Novo-Synthesis of Polychlorinated Dibenzodioxins and -Furans in Fly Ash, *Chemosphere* **1990**, 20(10-12), 1953-1985
- 38 Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W.: Carbonaceous Particles in Fly Ash -A Source for the De-Novo-Synthesis of Organochlorocompounds, *Chemosphere* **1989**, 19(1-6), 283-290
- 39 Jiménez Leal, P.: Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an Flugaschen unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von aromatischen Chlorverbindungen, *Dissertation, Universität Heidelberg* **1998**

- 
- 40 Albrecht, I.D., Naikwadi, K.P., Karasek, F.W.: Investigation of the De Novo Process Using  $^{13}\text{C}$ -Amorphous Carbon, *Organohalogen Compounds* **1992**, 8, 217-220
  - 41 Milligan, M.S., Altwicker, E.R.: Mechanistic Aspects of the De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Furans in Fly Ash from Experiments Using Isotopically Labeled Reagents, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29(5), 1353-1358
  - 42 Stieglitz, L., Bautz, H., Roth, W., Zwick, G.: Investigation of Precursor Reactions in the De-Novo-Synthesis on Fly Ash, *Chemosphere* **1997**, 34(5-7), 1083-1090
  - 43 Stöckli, H.F.: Microporous Carbons and their Characterization: The Present State of Art, *Carbon* **1990**, 28(1), 1-6
  - 44 von Kienle, H., Bäder, E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, *Enke Verlag, Stuttgart* **1980**
  - 45 Eichberger, M.: Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffstruktur und der Bildung organischer Spurenstoffe auf Flugaschen, *Dissertation, Universität Heidelberg* **1995**
  - 46 Akhter, M.S., Chuchtai, A.R., Smith, D.M.: Aromaticity of Elemental Carbon (soot) by  $^{13}\text{C}$  CP/MAS and FT-IR Spectroscopy, *Carbon* **1985**, 23(5), 593-594
  - 47 Stieglitz, L., Schwarz, G.: Formation of Organohalogen Compounds in Fly Ash by Metal-Catalyzed Oxidation of Residual Carbon, *Chemosphere* **1992**, 25(3), 277-282
  - 48 Stieglitz, L., Eichberger, M., Schleihauf, J., Beck, J., Zwick, G., Will, R.: The Oxidative Degradation of Carbon and its Role in the De-Novo-Synthesis of Organohalogen Compounds in Fly Ash, *Chemosphere* **1993**, 27(1-3), 343-350
  - 49 Schwarz, G.: Bildung und Verhalten von organischen Spurenstoffen auf Flugaschen der Müllverbrennung, *Dissertation, Universität Heidelberg* **1991**
  - 50 Milligan, M. S., Altwicker, E.R.: The Catalytic Gasification of Carbon in Incinerator Fly Ash, *Carbon* **1993**, 31(6), 977-986
  - 51 Milligan, M.S., Altwicker, E.R.: The Relationship between de Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans and Low-Temperature Carbon Gasification in Fly Ash, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27(8), 1595-1601
  - 52 Weber, P.: *geplante Veröffentlichung* **1999**
  - 53 Ranish, J.M., Walker, P.L.: Models for Roughening of Graphite during its Catalyzed Gasification, *Carbon* **1990**, 28(6), 887-896
  - 54 Stieglitz, L., Vogg, H., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H.: On Formation Conditions of Organohalogen Compounds from Particulate Carbon of Fly Ash, *Chemosphere* **1991**, 23(8-10), 1255-1264
  - 55 Jay, K., Stieglitz, L.: On the Mechanism of Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds with Copper (II) chloride, *Chemosphere* **1991**, 22(11), 987-995
  - 56 Stieglitz, L., Bautz, H., Zwick, G., Roth, W.: On the Dual Role of Metal Catalysis in the De-Novo-Synthesis of Organochlorine Compounds on Fly Ash from Municipal Waste Incinerators, *Organohalogen Compounds* **1996**, 27, 5-9
  - 57 Griffin, D.: A New Theorie of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste Combustion, *Chemosphere* **1986**, 15(9-12), 1987-1990
  - 58 Addink, R., Paulus, R.H.W.L., Olie, K.: Unterdrückung der Bildung von PCDD und PCDF - Einschränkung der De Novo-Synthese auf Müllverbrennungsflugasche, *Abfallwirtschaftsjournal* **1995**, 7(5), 312-316
  - 59 Naikwadi, K.P., Karasek, F.W.: Prevention of PCDD Formation in MSW Incinerators by Inhibition of Catalytic Activity of Fly Ash Produced, *Chemosphere* **1989**, 19(1-6), 299-304



- 
- 60 Lippert, T., Wokaun, A., Lenoir, D.: Surface Reactions of Brominated Arenes as a Model for the Formation of Chlorinated Dibenzodioxins and -furans in Incineration: Inhibition by Ethanolamine, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25(8), 1584-1489
- 61 Nonhebel, D.C.: Copper-catalysed Single-electron Oxidations and Reductions, *Chem. Soc. (London) Spec. Publ.* **1970**, 24, 409-437
- 62 Hoffman, R.V., Eiceman, G.A., Long, Y.-T., Collins, M.C., Lu, M.-Q.: Mechanism of Chlorination of Aromatic Compounds Adsorbed on the Surface of Fly Ash from Municipal Incinerators, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24(11), 1635-1641
- 63 Hagenmaier, H. Kraft, M., Brunner, H., Roland, H.: Catalytic Effects of Fly Ash from Waste Incineration Facilities on the Formation and Decomposition of Formation and Decomposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21(11), 1080-1084
- 64 Gullett, B.: The Effect of Metal Catalysts on the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Precursors, *Chemosphere* **1990**, 20(10-12), 1945-1952
- 65 Gullett, B., Bruce, K.R., Beach, L.O., Drago, A.M.: Mechanistic Steps in the Production of PCDD and PCDF during Waste Combustion, *Chemosphere* **1992**, 25(7-10), 1387-1392
- 66 Born, J.G.P.: On the Formation of Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofurans in Combustion Processes, *Ph.D. Thesis, Leiden University, The Netherlands* **1992**
- 67 Wehrmeier, A., Lenoir, D., Sidhu, S., Taylor, P., Rubey, W., Kettrup, A., Dellinger, B.: Role of Copper Species in Chlorination and Condensation Reactions of Acetylene, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32(18), 2741-2748
- 68 Schleihauf, J.: Der Einfluß von HCl und SO<sub>2</sub> auf die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugasche, *Dissertation, Universität Heidelberg* **1996**
- 69 Addink, R.: Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and -Dibenzofurans in Heterogenous Systems, *Ph.D. Thesis, Amsterdam University, The Netherlands* **1995**
- 70 Addink, R., Olie, K.: Critical Review of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29(6), 1425-1435
- 71 Karasek, F.W.: An Overview of Dioxin Formation in Combustion Processes, *Organohalogen Compounds* **1995**, 23, 315-317
- 72 Tuppurainen, K., Halonen, I., Ruokojärvi, P., Tarhanen, J., Russkanen, J.: Formation of PCDDs and PCDFs in Municipal Waste Incineration and its Inhibition Mechanisms: A Review, *Chemosphere* **1998**, 36(7), 1493-1511
- 73 Olie, K., Addink, R., Schoonenboom, M.: Metals as Catalysts During the Formation and Decomposition of Chlorinated Dioxins and Furans in Incineration Process, *Journal of the Air & Waste Management Association* **1998**, 48, 101-105
- 74 Nito, S., Takeshita, R.: Identification of Phenolic Compounds in Fly Ash from Municipal Waste Incineration by Gas Chromatography and Mass Spectrometry, *Chemosphere* **1996**, 33(11), 2239-2253
- 75 Oehme, M., Manø, A., Mikalsen, A.: Formation and Presence of Polyhalogenated and Polycyclic Compounds in the Emissions of Small and Large Scale Municipal Incinerators, *Chemosphere* **1987**, 16(1), 143-153
- 76 Aittola, J.-P., Vänni, P.: Effect of Combustion Optimization on Emissions of Chloroaromatics from a Semimodern Municipal Solid Waste Combustion (MSW) Plant, *Organohalogen Compounds* **1992**, 8, 213-216
- 77 Ballschmiter, K., Kirschmer, P., Zoller, W.: Experiments in High-Temperature Chemistry of Organohalogenes, *Chemosphere* **1986**, 15(9-12), 1369-1372

- 
- 78 Jay, K., Stieglitz, L.: Identification and Quantification of Volatile Organic Components in Emissions of Waste Incineration Plants, *Chemosphere* **1995**, 30(7), 1249-1260
- 79 Norström, A., Andersson, K., Rappe, C.: Studies on the Formation of Chlorodibenzofurans by Irradiation or Pyrolysis of Chlorinated Diphenyl Ethers, *Chemosphere* **1977**, 5, 241-248
- 80 Buser, H.R.: Formations of Polychlorinated Dibenzofurans (PCDF) and Dibenzo-p-dioxins (PCDD) from the Pyrolysis of Chlorobenzenes, *Chemosphere* **1979**, 6, 415-424
- 81 Lindahl, R., Rappe, C.: Formation of Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) from the Pyrolysis of Polychlorinated Diphenyl Ethers, *Chemosphere* **1980**, 9, 351-361
- 82 Kuhlmann, F.: Herstellung und Quantifizierung von Polychlordibenzodioxin-Standards, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* **1986**, 323, 11-18
- 83 Froese, K.L., Hutzinger, O.: Chlorinated Aromatic Hydrocarbons in Heterogeneous Combustion Reactions of C<sub>2</sub>-Aliphatics. Part II. Ethylene and Ethane, *Organohalogen Compounds* **1995**, 23, 339-342
- 84 Froese, K.L., Hutzinger, O.: Chlorinated Aromatic Hydrocarbons in Heterogeneous Combustion Reactions of C<sub>2</sub>-Aliphatics. Part I. Acetylene, *Organohalogen Compounds* **1995**, 23, 335-338
- 85 Mulder, P.; Jarmohamed, W. Oxychlorination and Combustion of Propene on Fly-ash. Formation of Chlorinated Benzenes, Dibenzodioxins and Dibenzofurans, *Organohalogen Compounds* **1993**, 11, 273-276
- 86 Addink, R., Cnubben, P.A.J.P., Olie, K.: Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/-Dibenzofurans on Fly ash from Precursors and Carbon Model Compounds, *Carbon* **1995**, 33(10), 1463-1471
- 87 Nestrick, T.J., Lamparski, L.L., Crummett, W.B.: Thermolytic Surface-Reaction of Benzene and Iron (III) chloride to Form Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, *Chemosphere* **1987**, 16(4), 777-790
- 88 Altwicker, E.R., Milligan, M.S.: Formation of Dioxins: Competing Rates Between Chemically Similar Precursors and De Novo Reactions, *Chemosphere* **1993**, 27(1-3), 301-307
- 89 Sommeling, P.M., Mulder, P., Louw, R.: Formation of PCDFs during Chlorination and Oxidation of Chlorobenzene in Chlorine/Oxygen Mixtures around 340°C, *Chemosphere* **1994**, 29(9-11), 2015-2018
- 90 Behrooz Ghorishi, S., Altwicker, E.R.: Rapid Formation of Polychlorinated Dioxins/Furans during the Heterogeneous Combustion of 1,2-Dichlorobenzene and 2,4-Dichlorophenol, *Chemosphere* **1996**, 32(1), 134-144
- 91 De Leer, W.B., Lexmond, R.J., de Zeeuw, M.A.: De-novo-synthesis of Chlorinated Biphenyls, Dibenzofurans Dibenzo-p-dioxins in the Fly Ash Catalyzed Reaction of Toluene with Hydrochloric Acid, *Chemosphere* **1989**, 19, 1141-1152
- 92 Jiménez Leal, P.: Zum Einfluß von gasförmigem Toluol auf die Bildung von Organochlorverbindungen in Flugaschen, *Diplomarbeit, Universität Heidelberg* **1994**
- 93 Jiménez Leal, P., Stieglitz, L., Zwick, G., Will, R.: Formation of Chlorinated Compounds from Toluene in the Gas Phase and Particulate Carbon in a Model Fly Ash, *Organohalogen Compounds* **1996**, 27, 153-158
- 94 Dickson, L.C., Karasek, F.W.: Mechanisms of Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins Produced on Municipal Incinerator Flyash from Reactions of Chlorinated Phenols, *Journal of Chromatography* **1987**, 389, 127-137
- 95 Born, J.G.P., Mulder, P., Louw, R.: Fly Ash Mediated Reactions of Phenol and Monochlorophenols: Oxychlorination, Deep Oxidation, and Condensation, *Environ, Sci. Techn.* **1993**, 27(9), 1849-1863

- 
- 96 Born, J.G.P., Louw, R., Mulder, P.: Fly Ash Mediated (Oxy)chlorination of Phenol and its Role in PCDD/F Formation, *Chemosphere* **1993**, 26(12), 2087-2095
- 97 Shiu, W.-Y., Ma, K.-C., Varhanickova, D., Mackay, D.: Chlorophenols and Alkylphenols: A Review and Correlation of Environmentally Relevant Properties and Fate in an Evaluative Environment, *Chemosphere* **1994**, 29(6), 1154-1224
- 98 Milligan, M.S., Altwicker, E.R.: Chlorophenol Reactions on Fly Ash. 1. Adsorption/Desorption Equilibria and Conversion to Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30(1), 225-229
- 99 Sakurai, T., Kobayashi, T., Watanabe, T., Kondo, T.: Formations of PCDD/Fs from Chlorophenols (CPs) on Fly Ash Produced by Municipal Solid Waste Incinerators, *Organohalogen Compounds* **1996**, 27, 183-187
- 100 Ross, B.J., Naikwadi, K.P., Karasek, F.W.: Effect of Temperature, Carrier Gas and Precursor Structure on PCDD and PCDF Formed from Precursors by Catalytic Activity of MSW Incinerator Fly Ash, *Chemosphere* **1989**, 19(1-6), 291-298
- 101 Becker, M., Phillips, E., Safe, E.: Polychlorinated Diphenyl Ethers - A Review, *Toxicological and Environmental Chemistry* **1991**, 33, 189-200
- 102 Wilhelm, J.: *geplante Veröffentlichung*
- 103 Scholz, M.: Reaktionen von Polychlorierten Biphenylen an Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen, *Dissertation, Universität Heidelberg* **1997**
- 104 Scholz, M., Stieglitz, L., Will, R., Zwick, G.: The Formation of PCB on Fly Ash and Conversion to PCDD/PCDF, *Organohalogen Compounds* **1997**, 31, 538-541
- 105 Schoonenboom, M. H., Olie, K.: Formation of PCDDs and PCDFs from Anthracene and Chloroanthracene in a Model Fly Ash System, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29(8), 2005-2009
- 106 Schneider, M., Stieglitz, L., Will, R., Zwick, G.: Formation of Polychlorinated Naphthalenes on Fly Ash, *Organohalogen Compounds* **1996**, 27, 192-195
- 107 Wilhelm, J. Die Halogenierung von polycyclischen Aromaten auf Modellflugaschen, *Diplomarbeit, Heidelberg* **1997**
- 108 Nestruck, T.J., Lamparski, L.L., Stehl, R.H. Synthesis and Identification of the 22 Tetrachloro-dibenzo-p-dioxin Isomers by High Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography, *Analytical Chemistry* **1979**, 51(13), 2273-2281
- 109 Zoller, W., Ballschmiter, K.: Formation of Polychlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans by Heating Chlorophenols and Chlorophenates at Various Temperatures, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* **1986**, 323, 19-23
- 110 Kende, A.S., Decamp, M.R. Smiles Rearrangement in the Synthesis of Hexachlorodibenzo-p-dioxins, *Tetrahedron Letters* **1975**, 33, 2877-2280
- 111 Tuppurainen, K., Halonen, I., Ruuskanen, J.: Diaxospiro-type Structures as Intermediates in the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins. A Semi-empirical AM1 Molecular Orbital Study, *Chemosphere* **1996**, 32(7), 1349-1356
- 112 Gray, A.P., Cepa, S.P., Cantrell, J.S. Intervention of the Smiles Rearrangement in Synthesis of Dibenzo-p-dioxins, *Tetrahedron Letters* **1975**, 33, 2873-2876
- 113 Milligan, M.S., Altwicker, E.R.: Chlorophenol Reactions on Fly Ash. 2. Equilibrium Surface Coverage and Global Kinetics, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30(1), 230-236
- 114 Sidhu, S., Dellinger, B.: The Effect of Hydrocarbons on PCDD/F Formation in the Gas-Phase Oxidation of 2,4,6-Trichlorophenol, *Organohalogen Compounds* **1997**, 31, 469-474
- 115 Weber, R., Hagenmaier H.: On the Mechanism of the Formation of Polychlorinated Dibenzofurans from Chlorophenols, *Organohalogen Compounds* **1997**, 31, 480-485

- 
- 116 Born, J.G.P., Louw, R., Mulder, P.: Formation of Dibenzodioxins and Dibenzofurans in Homogeneous Gas-Phase Reactions of Phenols, *Chemosphere* **1989**, 19(1-6), 401-406
- 117 Miguel, A.H., Natusch, D.F.S.: Diffusion Cell for the Preparation of Dilute Vapor Concentrations, *Analytical Chemistry* **1975**, 47(9), 1705-1707
- 118 McKelvey J.M., Hoelscher, H.E.: Apparatus for Preparation of Very Dilute Gas Mixtures, *Analytical Chemistry* **1957**, 29, 123
- 119 Altshuller, A.P., Cohen, J.R.: Application of Diffusion Cells for the Preparation of Dilute Vapor Concentrations, *Analytical Chemistry* **1960**, 32, 802-810
- 120 Nelson, G.O.: Gas Mixtures, *Lewis Publishers* **1992**, 109-183
- 121 Verein Deutscher Ingenieure: Messen von Emissionen - Messen von Reststoffen  
Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode  
Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacken, *VDI-Richtlinien* **1990**
- 122 Ryan, J.J.: Gas Chromatographic Separations of all 136 Tetra- to Octachlorinated Dibenzop-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans on Nine Different Stationary Phases, *Journal of Chromatography* **1991**, 541, 131-183
- 123 Groll, P.: Auswertesoftware GCMS 2.3, ITC-CPV, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH **1995**
- 124 Broschüre der Firma Leybold-Heraus GmbH Theoretische Grundlagen der Massenspektrometrie
- 125 Kosower, E.M., Cole, W.J., Wu, G.-S., Cardy, D.E., Meisters, G.: Halogenation with Copper II. I. Saturated Ketones and Phenols, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 630-633
- 126 Kosower, E.M., Wu, G.-S.: Halogenation with Copper II. II. Unsaturated Ketones, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 633-638
- 127 Weber, R., Sakurai, R., Hagenmaier, H.: Formation and Destruction of PCDD/PCDF During Heat Treatment of Fly Ash from Fluidized Bed Incinerators, *Organohalogen Compounds* **1998**, 36, 41-46
- 128 Addink, R., Altwicker, E.R.: Role of Copper Compounds in the De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzop-dioxins/Dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 15(1), 19-27
- 129 Luijk, R., Akkerman, D. M., Slot, P., Olie, K., Kapteijn, F.: Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28(2), 312-321
- 130 Kurz, J., Ballschmiter, K.: Isomer-specific Determination of 79 Polychlorinated Diphenyl Ethers (PCDE) in Cod Liver Oils, Chlorophenols and in Fly Ash, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1995**, 351, 98-109
- 131 Passivirta, J., Tarhanen, J., Soikkeli, J.: Occurrence and Fate of Polychlorinated Aromatic Ethers (PCDE; PCA, PCV, PCPA and PCBA) in Environment, *Chemosphere* **1986**, 15(9-12), 1429-1433
- 132 Akermark, B., Ebersson, L., Jonsson, E., Pettersson, E.: Palladium-Promoted Cyclization of Diphenyl Ether, Diphenylamine, and Related Compounds, *Journal of Organic Chemistry* **1975**, 40(9), 1365-1367
- 133 Norström, A., Andersson, K., Rappe, C.: Palladium(II)Acetate Promoted Cyclization of Polychlorinated Diphenyl Ethers to the Corresponding Dibenzofurans, *Chemosphere* **1976**, 6, 419-423
- 134 Norström, A., Andersson, K., Rappe, C.: Formation of Chlorodibenzofurans by Irradiation of Chlorinated Diphenyl Ethers, *Chemosphere* **1976**, 1, 21-24
- 135 Nilsson, C.-A., Andersson, K., Rappe, C., Westermark, S.-O.: Chromatographic Evidence for the Formation of Chlorodioxins from Chloro-2-phenoxyphenols, *Journal of Chromatography* **1974**, 96, 137-147
- 136 Jay, K., Stieglitz, L.: Interferences in the Analysis of Mixed Halogenated Dibenzofurans with Diphenyl Ethers, *Chemosphere* **1997**, 35(6), 1227-1231

## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungsverzeichnis

|       |                                       |
|-------|---------------------------------------|
| AED   | Atomemissionsdetektor                 |
| BET   | Brunauer, Emmett, Teller              |
| CIL   | Cambridge Isotope Laboratories        |
| DD    | Dibenzo-p-dioxin                      |
| DF    | Dibenzofuran                          |
| DPE   | Diphenylether                         |
| EPA   | Environmental Protection Agency       |
| FA    | Flugasche                             |
| FSt   | Feststoff                             |
| g     | gasförmig                             |
| GP    | Gasphase                              |
| GP-FA | Göppinger Flugasche                   |
| HRGC  | hochauflösende Gaschromatographie     |
| HRMS  | hochauflösende Massenspektrometrie    |
| LM    | Lösungsmittel                         |
| LRMS  | niedrigauflösende Massenspektrometrie |
| MFA   | Modellflugasche                       |
| MVA   | Müllverbrennungsanlage                |
| ng    | nanogramm                             |
| n.g.  | nicht gebildet                        |
| n.u.  | nicht untersucht                      |
| p.a.  | pro analysi                           |
| PCB   | polychlorierte Biphenyle              |
| PCBz  | polychlorierte Benzole                |
| PCDD  | polychlorierte Dibenzo-p-dioxine      |
| PCDF  | polychlorierte Dibenzofurane          |
| PCN   | polychlorierte Naphthaline            |
| PCPh  | polychlorierte Phenole                |
| SIM   | selective ion mode                    |
| s     | solid (Feststoff)                     |
| TIC   | Totalionenchromatogramm               |
| µl    | mikroliter                            |

#### Abkürzungen für die Chlorierungsstufen:

|                     |                            |
|---------------------|----------------------------|
| Cl <sub>2</sub> Bz: | Dichlorbenzol              |
| Cl <sub>3</sub> Ph: | Trichlorphenol             |
| Cl <sub>4</sub> DD: | Tetrachlordibenzo-p-dioxin |
| Cl <sub>5</sub> DF: | Pentachlordibenzofuran     |

## 8.2 Verwendete Chemikalien und Geräte

$^{13}\text{C}$ -PCDD und PCDF (Promochem;  $^{13}\text{C}$ : 99 %)  
1-Brom-2,3,7,8-tetrachlordibenzofuran (Promochem;  $^{13}\text{C}$ : 99 %)  
2,6-Dichlor-4-fluorphenol (Aldrich, 99 %)  
1,3,5-Trichlor-2,4,6-trifluorbenzol (Aldrich, 98 %)  
3,4,5-Trichlorbenzotrifluorid  
Kohlenstoff (Cambridge Isotope Laboratories):  
     $^{12}\text{C}$  (amorph, 99,95 %)  
     $^{13}\text{C}$  (amorph, 99 %)  
2,4,6-Trichlorphenol (Fluka, 97 %)  
Diphenylether (Fluka, 98 %)  
Florisil<sup>®</sup> (Aldrich, 60-100 mesh)  
Kupfer II chloridhydrat (p.a. Merck)  
Kaliumchlorid (p.a. Merck)  
Silica (ICN Biomedicals, 63 - 200 mesh, active, 60 A)  
Alumina (ICN Biomedicals, Alumina B Super I)  
Schwefelsäure konz. (p.a. Merck)  
Natriumsulfat (p.a. Merck)  
Organische Lösungsmittel: n-Hexan, Toluol und Dichlormethan (Suprasolv für die organische Spurenanalyse, Merck)  
Tetradecan (Lancaster, 99 %)  
Prüfgas (Messer Griesheim)  
Glasperlen (Aldrich)  
 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (p.a. Merck)  
Acetanhydrid (p.a. Merck)

**Apparatur I:** Ströhlein Röhrenofen: Model MTF 12/25A, Temperaturregler: Eurotherm 91E  
Temperaturmeßgerät: PME 919 Trithermsscanner (Paskovsky-Messelektronik GmbH)  
Thermoelemente: NiCrNi  
Gasflußmesser: Optiflow 520, Digital Flowmeter, Humonics

**Apparatur II:** Lindberg hevi Duty - Röhrenofen  
PID Temperaturregler (Omega CN 9000A)  
Thermoelemente: Chromel-Alumel  
Gasflußregler: Model FC - 260  
Gasflußmesser: Glasbürette mit Seifenblasen.

## 8.3 Ergebnistabellen

**Tab. 8.1** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh, PCBz und PCDD/F der thermischen Experimente mit MFA-A ( $^{12}\text{C}$ ) und MFA-B ( $^{13}\text{C}$ ), Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

|                 | MFA-A ( $^{12}\text{C}$ )     |           |            |                               |          |          | MFA-B ( $^{13}\text{C}$ )     |          |          |                               |           |            |
|-----------------|-------------------------------|-----------|------------|-------------------------------|----------|----------|-------------------------------|----------|----------|-------------------------------|-----------|------------|
|                 | $^{12}\text{C}_6\text{-PCPh}$ |           |            | $^{13}\text{C}_6\text{-PCPh}$ |          |          | $^{12}\text{C}_6\text{-PCPh}$ |          |          | $^{13}\text{C}_6\text{-PCPh}$ |           |            |
|                 | FSt                           | GP        | Summe      | FSt                           | GP       | Summe    | FSt                           | GP       | Summe    | FSt                           | GP        | Summe      |
| Cl <sub>2</sub> | 20                            | 0         | 20         | 0                             | 0        | 0        | 0                             | 0        | 0        | 0                             | 0         | 0          |
| Cl <sub>3</sub> | 0                             | 22        | 22         | 0                             | 0        | 0        | 0                             | 0        | 0        | 0                             | 0         | 0          |
| Cl <sub>4</sub> | 104                           | 16        | 120        | 0                             | 0        | 0        | 0                             | 0        | 0        | 121                           | 10        | 131        |
| Cl <sub>5</sub> | 408                           | 13        | 421        | 0                             | 0        | 0        | 0                             | 0        | 0        | 756                           | 22        | 778        |
| <b>Summe</b>    | <b>532</b>                    | <b>51</b> | <b>583</b> | <b>0</b>                      | <b>0</b> | <b>0</b> | <b>0</b>                      | <b>0</b> | <b>0</b> | <b>876</b>                    | <b>32</b> | <b>908</b> |

|                 | MFA-A ( $^{12}\text{C}$ )     |              |               |                               |             |             | MFA-B ( $^{13}\text{C}$ )     |            |             |                               |              |              |
|-----------------|-------------------------------|--------------|---------------|-------------------------------|-------------|-------------|-------------------------------|------------|-------------|-------------------------------|--------------|--------------|
|                 | $^{12}\text{C}_6\text{-PCBz}$ |              |               | $^{13}\text{C}_6\text{-PCBz}$ |             |             | $^{12}\text{C}_6\text{-PCBz}$ |            |             | $^{13}\text{C}_6\text{-PCBz}$ |              |              |
|                 | FSt                           | GP           | Summe         | FSt                           | GP          | Summe       | FSt                           | GP         | Summe       | FSt                           | GP           | Summe        |
| Cl <sub>2</sub> | 73                            | 1124         | 1197          | 95                            | 884         | 979         | 0                             | 0          | 0           | 0                             | 372          | 372          |
| Cl <sub>3</sub> | 270                           | 5921         | 6190          | 82                            | 1752        | 1834        | 116                           | 60         | 176         | 129                           | 2976         | 3105         |
| Cl <sub>4</sub> | 1965                          | 22886        | 24851         | 145                           | 1435        | 1580        | 263                           | 144        | 407         | 1594                          | 16037        | 17631        |
| Cl <sub>5</sub> | 12295                         | 32555        | 44850         | 416                           | 917         | 1333        | 16                            | 106        | 122         | 9990                          | 19629        | 29618        |
| Cl <sub>6</sub> | 24095                         | 11403        | 35498         | 384                           | 111         | 495         | 526                           | 0          | 526         | 12163                         | 4471         | 16634        |
| <b>Summe</b>    | <b>38697</b>                  | <b>73889</b> | <b>112586</b> | <b>1122</b>                   | <b>5099</b> | <b>6221</b> | <b>921</b>                    | <b>310</b> | <b>1231</b> | <b>23876</b>                  | <b>43485</b> | <b>67361</b> |

|                 | MFA-A ( $^{12}\text{C}$ )        |                                  | MFA-B ( $^{13}\text{C}$ )        |                                  |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                 | $^{12}\text{C}_{12}\text{-PCDD}$ | $^{13}\text{C}_{12}\text{-PCDD}$ | $^{12}\text{C}_{12}\text{-PCDD}$ | $^{13}\text{C}_{12}\text{-PCDD}$ |
|                 | Cl <sub>4</sub>                  | 29                               | 0,0                              | 2,0                              |
| Cl <sub>5</sub> | 256                              | 0,3                              | 2,7                              | 207                              |
| Cl <sub>6</sub> | 580                              | 0,4                              | 2,9                              | 454                              |
| Cl <sub>7</sub> | 591                              | 0,5                              | 2,8                              | 609                              |
| Cl <sub>8</sub> | 482                              | 1,0                              | 1,5                              | 280                              |
| <b>Summe</b>    | <b>1938</b>                      | <b>2,2</b>                       | <b>12</b>                        | <b>1599</b>                      |

|                 | MFA-A ( $^{12}\text{C}$ )        |                                  | MFA-B ( $^{13}\text{C}$ )        |                                  |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                 | $^{12}\text{C}_{12}\text{-PCDF}$ | $^{13}\text{C}_{12}\text{-PCDF}$ | $^{12}\text{C}_{12}\text{-PCDF}$ | $^{13}\text{C}_{12}\text{-PCDF}$ |
|                 | Cl <sub>4</sub>                  | 141                              | 0,4                              | 16,3                             |
| Cl <sub>5</sub> | 610                              | 0,3                              | 14,7                             | 527                              |
| Cl <sub>6</sub> | 1437                             | 0,4                              | 24,2                             | 1309                             |
| Cl <sub>7</sub> | 1109                             | 0,8                              | 9,5                              | 1268                             |
| Cl <sub>8</sub> | 1010                             | 1,1                              | 4,5                              | 888                              |
| <b>Summe</b>    | <b>4307</b>                      | <b>3,0</b>                       | <b>69</b>                        | <b>4126</b>                      |

**Tab. 8.2** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh und PCBz der thermischen Experimente mit MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ), MFA-D ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:2$ ) und MFA-E ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=2:1$ )  
 Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

|                                                 | <b>MFA-C (<math>^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1</math>)</b> |              |              | <b>MFA-D (<math>^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:2</math>)</b> |              |              | <b>MFA-E (<math>^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=2:1</math>)</b> |              |              |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------|--------------|-------------------------------------------------------------|--------------|--------------|-------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| <b><math>^{12}\text{C}_6\text{-PCPh}</math></b> |                                                             |              |              |                                                             |              |              |                                                             |              |              |
|                                                 | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>2</sub>                                 | 21                                                          | 0            | 21           | 7                                                           | 0            | 7            | 0                                                           | 6            | 6            |
| Cl <sub>3</sub>                                 | 24                                                          | 14           | 38           | 12                                                          | 33           | 45           | 38                                                          | 52           | 90           |
| Cl <sub>4</sub>                                 | 105                                                         | 18           | 123          | 38                                                          | 31           | 69           | 72                                                          | 14           | 86           |
| Cl <sub>5</sub>                                 | 542                                                         | 33           | 574          | 232                                                         | 40           | 273          | 370                                                         | 45           | 415          |
| <b>Summe</b>                                    | <b>692</b>                                                  | <b>85</b>    | <b>767</b>   | <b>289</b>                                                  | <b>104</b>   | <b>393</b>   | <b>480</b>                                                  | <b>117</b>   | <b>697</b>   |
| <b><math>^{13}\text{C}_6\text{-PCPh}</math></b> |                                                             |              |              |                                                             |              |              |                                                             |              |              |
|                                                 | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>2</sub>                                 | 0                                                           | 0            | 0            | 0                                                           | 0            | 0            | 0                                                           | 0            | 0            |
| Cl <sub>3</sub>                                 | 0                                                           | 0            | 0            | 0                                                           | 10           | 10           | 0                                                           | 0            | 0            |
| Cl <sub>4</sub>                                 | 112                                                         | 18           | 130          | 102                                                         | 46           | 148          | 42                                                          | 5            | 47           |
| Cl <sub>5</sub>                                 | 864                                                         | 33           | 896          | 568                                                         | 73           | 641          | 312                                                         | 6            | 317          |
| <b>Summe</b>                                    | <b>976</b>                                                  | <b>50</b>    | <b>1026</b>  | <b>670</b>                                                  | <b>129</b>   | <b>799</b>   | <b>363</b>                                                  | <b>11</b>    | <b>364</b>   |
| <b><math>^{12}\text{C}_6\text{-PCBz}</math></b> |                                                             |              |              |                                                             |              |              |                                                             |              |              |
|                                                 | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>2</sub>                                 | 36                                                          | 1003         | 1039         | 30                                                          | 609          | 639          | 91                                                          | 1460         | 1551         |
| Cl <sub>3</sub>                                 | 106                                                         | 2693         | 2799         | 104                                                         | 2477         | 2581         | 143                                                         | 4367         | 4510         |
| Cl <sub>4</sub>                                 | 478                                                         | 6440         | 6918         | 208                                                         | 6303         | 6511         | 557                                                         | 10702        | 11259        |
| Cl <sub>5</sub>                                 | 2009                                                        | 5507         | 7516         | 995                                                         | 12106        | 13101        | 1944                                                        | 10398        | 12342        |
| Cl <sub>6</sub>                                 | 2298                                                        | 951          | 3249         | 1883                                                        | 6459         | 8342         | 1992                                                        | 1863         | 3855         |
| <b>Summe</b>                                    | <b>4928</b>                                                 | <b>16593</b> | <b>21521</b> | <b>3220</b>                                                 | <b>27954</b> | <b>31174</b> | <b>4727</b>                                                 | <b>28789</b> | <b>33516</b> |
| <b><math>^{13}\text{C}_6\text{-PCBz}</math></b> |                                                             |              |              |                                                             |              |              |                                                             |              |              |
|                                                 | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                                                  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>2</sub>                                 | 0                                                           | 211          | 211          | 13                                                          | 164          | 177          | 0                                                           | 89           | 89           |
| Cl <sub>3</sub>                                 | 36                                                          | 1401         | 1437         | 51                                                          | 2079         | 2130         | 38                                                          | 1163         | 1201         |
| Cl <sub>4</sub>                                 | 466                                                         | 6952         | 7418         | 526                                                         | 13868        | 14394        | 317                                                         | 6622         | 6939         |
| Cl <sub>5</sub>                                 | 2601                                                        | 7226         | 9827         | 3024                                                        | 31124        | 34148        | 1465                                                        | 8105         | 9570         |
| Cl <sub>6</sub>                                 | 2820                                                        | 1218         | 4038         | 5670                                                        | 20319        | 25989        | 1405                                                        | 1358         | 2764         |
| <b>Summe</b>                                    | <b>5924</b>                                                 | <b>17007</b> | <b>22931</b> | <b>9284</b>                                                 | <b>67554</b> | <b>76838</b> | <b>3226</b>                                                 | <b>17337</b> | <b>20564</b> |



**Tab. 8.3** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCDD/F der thermischen Experimente mit MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ), MFA-D ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:2$ ) und MFA-E ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=2:1$ )  
 Reaktionstemp. 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

|                 | MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ) |                            | MFA-D ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:2$ ) |                            | MFA-E ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=2:1$ ) |                            |
|-----------------|---------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|----------------------------|
|                 | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD                  | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD                  | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD                  | $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF |
| Cl <sub>4</sub> | 14                                          | 87                         | 6                                           | 51                         | 24                                          | 135                        |
| Cl <sub>5</sub> | 97                                          | 294                        | 86                                          | 195                        | 210                                         | 522                        |
| Cl <sub>6</sub> | 215                                         | 617                        | 279                                         | 554                        | 364                                         | 1056                       |
| Cl <sub>7</sub> | 191                                         | 406                        | 414                                         | 567                        | 425                                         | 793                        |
| Cl <sub>8</sub> | 128                                         | 266                        | 547                                         | 834                        | 364                                         | 702                        |
| <b>Summe</b>    | <b>645</b>                                  | <b>1670</b>                | <b>1332</b>                                 | <b>2201</b>                | <b>1387</b>                                 | <b>3208</b>                |

|                 | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD |                            | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF |                            | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD |                            | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF |                            |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                 | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD | $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF |
| Cl <sub>4</sub> | 20                         | 91                         | 18                         | 100                        | 20                         | 96                         |                            |                            |
| Cl <sub>5</sub> | 113                        | 344                        | 168                        | 457                        | 106                        | 324                        |                            |                            |
| Cl <sub>6</sub> | 238                        | 774                        | 609                        | 1451                       | 211                        | 557                        |                            |                            |
| Cl <sub>7</sub> | 305                        | 662                        | 1185                       | 1827                       | 357                        | 772                        |                            |                            |
| Cl <sub>8</sub> | 195                        | 392                        | 855                        | 2289                       | 263                        | 566                        |                            |                            |
| <b>Summe</b>    | <b>871</b>                 | <b>2263</b>                | <b>2834</b>                | <b>6124</b>                | <b>957</b>                 | <b>2315</b>                |                            |                            |

|                 | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDD |                                         | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDF |                                         | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDD |                                         | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDF |                                         |
|-----------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                 | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDD | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDF | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDD | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDF | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDD | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDF | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDD | $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDF |
| Cl <sub>4</sub> | 9                                       | 6                                       | 5                                       | 4                                       | 10                                      | 5                                       |                                         |                                         |
| Cl <sub>5</sub> | 34                                      | 13                                      | 30                                      | 10                                      | 34                                      | 12                                      |                                         |                                         |
| Cl <sub>6</sub> | 103                                     | 20                                      | 159                                     | 18                                      | 125                                     | 22                                      |                                         |                                         |
| Cl <sub>7</sub> | 120                                     | 11                                      | 289                                     | 17                                      | 148                                     | 13                                      |                                         |                                         |
| Cl <sub>8</sub> | 102                                     | 6                                       | 587                                     | 17                                      | 160                                     | 8                                       |                                         |                                         |
| <b>Summe</b>    | <b>368</b>                              | <b>56</b>                               | <b>1070</b>                             | <b>66</b>                               | <b>477</b>                              | <b>60</b>                               |                                         |                                         |

**Tab. 8.4** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh und PCBz der thermischen Experimente mit MFA-C ( $^{12}\text{C}:$  $^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, Reaktionszeit: 2 h

|                                                 | 250 °C      |            |              | 300 °C      |             |              | 350 °C     |              |              | 400 °C      |              |              |
|-------------------------------------------------|-------------|------------|--------------|-------------|-------------|--------------|------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| <b><math>^{12}\text{C}_6\text{-PCPh}</math></b> |             |            |              |             |             |              |            |              |              |             |              |              |
|                                                 | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b> | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>2</sub>                                 | 7           | 8          | 15           | 10          | 7           | 18           | 6          | 8            | 14           | 22          | 26           | 48           |
| Cl <sub>3</sub>                                 | 28          | 6          | 34           | 10          | 19          | 28           | 0          | 124          | 124          | 12          | 290          | 302          |
| Cl <sub>4</sub>                                 | 224         | 0          | 224          | 78          | 18          | 96           | 7          | 116          | 123          | 23          | 77           | 99           |
| Cl <sub>5</sub>                                 | 992         | 52         | 1044         | 311         | 11          | 323          | 17         | 73           | 90           | 274         | 24           | 298          |
| <b>Summe</b>                                    | <b>1251</b> | <b>66</b>  | <b>1317</b>  | <b>409</b>  | <b>56</b>   | <b>465</b>   | <b>30</b>  | <b>321</b>   | <b>351</b>   | <b>330</b>  | <b>417</b>   | <b>748</b>   |
| <b><math>^{13}\text{C}_6\text{-PCPh}</math></b> |             |            |              |             |             |              |            |              |              |             |              |              |
|                                                 | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b> | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>2</sub>                                 | 0           | 0          | 0            | 0           | 0           | 0            | 0          | 0            | 0            | 0           | 0            | 0            |
| Cl <sub>3</sub>                                 | 9           | 0          | 9            | 6           | 0           | 6            | 0          | 38           | 38           | 0           | 27           | 27           |
| Cl <sub>4</sub>                                 | 225         | 0          | 225          | 81          | 17          | 98           | 5          | 111          | 117          | 12          | 49           | 61           |
| Cl <sub>5</sub>                                 | 1970        | 4          | 1975         | 579         | 14          | 593          | 19         | 110          | 128          | 68          | 26           | 94           |
| <b>Summe</b>                                    | <b>2204</b> | <b>4</b>   | <b>2208</b>  | <b>665</b>  | <b>31</b>   | <b>696</b>   | <b>24</b>  | <b>259</b>   | <b>283</b>   | <b>79</b>   | <b>102</b>   | <b>182</b>   |
| <b><math>^{12}\text{C}_6\text{-PCBz}</math></b> |             |            |              |             |             |              |            |              |              |             |              |              |
|                                                 | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b> | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>2</sub>                                 | 269         | 174        | 443          | 397         | 607         | 1004         | 188        | 2485         | 2673         | 443         | 1194         | 1637         |
| Cl <sub>3</sub>                                 | 381         | 259        | 641          | 669         | 1890        | 2559         | 268        | 8230         | 8498         | 654         | 5773         | 6427         |
| Cl <sub>4</sub>                                 | 336         | 77         | 413          | 343         | 2258        | 2601         | 11         | 10719        | 10730        | 24          | 16431        | 16455        |
| Cl <sub>5</sub>                                 | 1294        | 51         | 1345         | 1679        | 2679        | 4358         | 21         | 14982        | 15003        | 441         | 22685        | 23126        |
| Cl <sub>6</sub>                                 | 858         | 14         | 872          | 2136        | 706         | 2842         | 17         | 6338         | 6355         | 3721        | 8268         | 11989        |
| <b>Summe</b>                                    | <b>3139</b> | <b>575</b> | <b>3714</b>  | <b>5225</b> | <b>8140</b> | <b>13365</b> | <b>505</b> | <b>42753</b> | <b>43258</b> | <b>5283</b> | <b>54351</b> | <b>59635</b> |
| <b><math>^{13}\text{C}_6\text{-PCBz}</math></b> |             |            |              |             |             |              |            |              |              |             |              |              |
|                                                 | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b> | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>2</sub>                                 | 0           | 0          | 0            | 0           | 34          | 34           | 0          | 366          | 366          | 0           | 462          | 462          |
| Cl <sub>3</sub>                                 | 21          | 19         | 40           | 36          | 529         | 565          | 0          | 2948         | 2948         | 0           | 4133         | 4133         |
| Cl <sub>4</sub>                                 | 485         | 119        | 604          | 437         | 2654        | 3091         | 8          | 13849        | 13857        | 25          | 20612        | 20636        |
| Cl <sub>5</sub>                                 | 2315        | 91         | 2406         | 2653        | 3903        | 6556         | 30         | 22275        | 22304        | 473         | 29692        | 30165        |
| Cl <sub>6</sub>                                 | 1695        | 27         | 1722         | 3778        | 1228        | 5006         | 23         | 10851        | 10874        | 4535        | 11133        | 15668        |
| <b>Summe</b>                                    | <b>4515</b> | <b>257</b> | <b>4772</b>  | <b>6903</b> | <b>8348</b> | <b>15251</b> | <b>61</b>  | <b>50289</b> | <b>50349</b> | <b>5033</b> | <b>66032</b> | <b>71065</b> |

**Tab. 8.5** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCDD/F der thermischen Experimente mit MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, Reaktionszeit: 2 h

|                                                          | 250 °C     |          |            | 300 °C      |           |             | 350 °C      |            |             | 400 °C     |            |             |
|----------------------------------------------------------|------------|----------|------------|-------------|-----------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|
|                                                          | FSt        | GP       | Summe      | FSt         | GP        | Summe       | FSt         | GP         | Summe       | FSt        | GP         | Summe       |
| <b><math>^{12}\text{C}_{12}</math>-PCDD</b>              |            |          |            |             |           |             |             |            |             |            |            |             |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 0          | 0        | 0          | 6           | 0,2       | 6           | 19          | 2          | 20          | 3          | 2          | 4           |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 5          | 0        | 5          | 54          | 1,1       | 55          | 199         | 9          | 209         | 17         | 10         | 27          |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 27         | 0        | 27         | 157         | 3,1       | 160         | 447         | 17         | 463         | 28         | 15         | 44          |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 51         | 0        | 51         | 217         | 1,9       | 219         | 400         | 10         | 410         | 22         | 10         | 32          |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 74         | 0        | 74         | 243         | 2,5       | 245         | 386         | 10         | 395         | 36         | 11         | 47          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>158</b> | <b>0</b> | <b>158</b> | <b>676</b>  | <b>9</b>  | <b>685</b>  | <b>1450</b> | <b>48</b>  | <b>1498</b> | <b>106</b> | <b>48</b>  | <b>154</b>  |
| <b><math>^{13}\text{C}_{12}</math>-PCDD</b>              |            |          |            |             |           |             |             |            |             |            |            |             |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 1          | 0        | 1          | 11          | 0,2       | 11          | 29          | 3          | 32          | 3          | 2          | 5           |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 6          | 0        | 6          | 61          | 1,1       | 62          | 181         | 11         | 191         | 14         | 7          | 20          |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 31         | 0        | 31         | 181         | 2,5       | 183         | 413         | 17         | 430         | 21         | 13         | 34          |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 92         | 0        | 92         | 263         | 4,4       | 268         | 624         | 21         | 645         | 24         | 9          | 33          |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 133        | 0        | 133        | 380         | 4,2       | 384         | 492         | 16         | 507         | 28         | 7          | 35          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>262</b> | <b>0</b> | <b>262</b> | <b>896</b>  | <b>12</b> | <b>908</b>  | <b>1738</b> | <b>67</b>  | <b>1806</b> | <b>89</b>  | <b>38</b>  | <b>127</b>  |
| <b><math>^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6</math>-PCDD</b> |            |          |            |             |           |             |             |            |             |            |            |             |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 1          | 0        | 1          | 3           | 0,1       | 3           | 3           | 0          | 4           | 1          | 0          | 1           |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 4          | 0        | 4          | 10          | 0,2       | 11          | 20          | 1          | 21          | 1          | 1          | 3           |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 19         | 0        | 19         | 44          | 1,0       | 45          | 86          | 5          | 90          | 4          | 3          | 7           |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 33         | 0        | 33         | 46          | 1,1       | 47          | 108         | 5          | 113         | 3          | 3          | 5           |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 67         | 0        | 67         | 97          | 1,8       | 99          | 138         | 7          | 144         | 8          | 3          | 11          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>123</b> | <b>0</b> | <b>123</b> | <b>201</b>  | <b>4</b>  | <b>206</b>  | <b>354</b>  | <b>18</b>  | <b>372</b>  | <b>17</b>  | <b>11</b>  | <b>28</b>   |
| <b><math>^{12}\text{C}_{12}</math>-PCDF</b>              |            |          |            |             |           |             |             |            |             |            |            |             |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 3          | 0        | 3          | 35          | 1,0       | 36          | 98          | 11         | 109         | 27         | 18         | 44          |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 10         | 0        | 10         | 146         | 2,5       | 149         | 574         | 38         | 611         | 99         | 79         | 178         |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 48         | 0        | 48         | 426         | 5,4       | 432         | 2038        | 89         | 2127        | 323        | 244        | 567         |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 77         | 0        | 77         | 440         | 4,2       | 444         | 1367        | 39         | 1406        | 301        | 152        | 453         |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 141        | 0        | 141        | 630         | 5,6       | 635         | 585         | 17         | 601         | 62         | 33         | 95          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>279</b> | <b>0</b> | <b>279</b> | <b>1677</b> | <b>19</b> | <b>1696</b> | <b>4662</b> | <b>193</b> | <b>4855</b> | <b>812</b> | <b>526</b> | <b>1338</b> |
| <b><math>^{13}\text{C}_{12}</math>-PCDF</b>              |            |          |            |             |           |             |             |            |             |            |            |             |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 2          | 0        | 2          | 36          | 0,6       | 36          | 137         | 18         | 154         | 34         | 21         | 55          |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 12         | 0        | 12         | 158         | 2,3       | 160         | 655         | 53         | 708         | 116        | 82         | 198         |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 76         | 0        | 76         | 551         | 7,0       | 558         | 2158        | 113        | 2271        | 330        | 226        | 556         |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 160        | 0        | 160        | 698         | 8,0       | 706         | 2249        | 82         | 2330        | 400        | 151        | 552         |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 262        | 0        | 262        | 966         | 9,1       | 975         | 734         | 27         | 762         | 57         | 18         | 75          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>512</b> | <b>0</b> | <b>512</b> | <b>2409</b> | <b>27</b> | <b>2436</b> | <b>5933</b> | <b>293</b> | <b>6226</b> | <b>938</b> | <b>499</b> | <b>1437</b> |
| <b><math>^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6</math>-PCDF</b> |            |          |            |             |           |             |             |            |             |            |            |             |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 0          | 0        | 0          | 2           | 0,0       | 2           | 3           | 1          | 4           | 1          | 2          | 2           |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 0          | 0        | 0          | 4           | 0,1       | 4           | 15          | 1          | 17          | 1          | 4          | 5           |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 1          | 0        | 1          | 13          | 0,1       | 14          | 52          | 3          | 55          | 3          | 8          | 11          |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 1          | 0        | 1          | 9           | 0,1       | 9           | 43          | 2          | 44          | 2          | 7          | 8           |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 1          | 0        | 1          | 11          | 0,1       | 11          | 16          | 1          | 16          | 1          | 1          | 1           |
| <b>Summe</b>                                             | <b>4</b>   | <b>0</b> | <b>4</b>   | <b>39</b>   | <b>0</b>  | <b>39</b>   | <b>129</b>  | <b>7</b>   | <b>136</b>  | <b>7</b>   | <b>21</b>  | <b>28</b>   |

**Tab. 8.6** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh und PCBz der thermischen Experimente mit MFA-C ( $^{12}\text{C};^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, Reaktionstemperatur: 350 °C

|                               | 15 min     |           |            | 30 min     |           |            | 60 min    |            |            | 240 min   |            |            |
|-------------------------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|------------|-----------|------------|------------|-----------|------------|------------|
| $^{12}\text{C}_6\text{-PCPh}$ |            |           |            |            |           |            |           |            |            |           |            |            |
|                               | FSt        | GP        | Summe      | FSt        | GP        | Summe      | FSt       | GP         | Summe      | FSt       | GP         | Summe      |
| Cl <sub>2</sub>               | 13         | 4         | 18         | 6          | 4         | 10         | 0         | 6          | 6          | 5         | 11         | 17         |
| Cl <sub>3</sub>               | 15         | 4         | 18         | 0          | 35        | 35         | 0         | 59         | 59         | 0         | 67         | 67         |
| Cl <sub>4</sub>               | 41         | 0         | 41         | 19         | 19        | 37         | 0         | 46         | 46         | 7         | 114        | 122        |
| Cl <sub>5</sub>               | 293        | 4         | 297        | 98         | 15        | 113        | 29        | 24         | 53         | 23        | 102        | 125        |
| <b>Summe</b>                  | <b>362</b> | <b>12</b> | <b>373</b> | <b>123</b> | <b>73</b> | <b>196</b> | <b>29</b> | <b>136</b> | <b>165</b> | <b>35</b> | <b>294</b> | <b>329</b> |

| $^{13}\text{C}_6\text{-PCPh}$ |            |          |            |            |           |            |           |           |           |           |            |            |
|-------------------------------|------------|----------|------------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
|                               | FSt        | GP       | Summe      | FSt        | GP        | Summe      | FSt       | GP        | Summe     | FSt       | GP         | Summe      |
| Cl <sub>2</sub>               | 0          | 0        | 0          | 0          | 0         | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0          | 0          |
| Cl <sub>3</sub>               | 0          | 0        | 0          | 0          | 9         | 9          | 0         | 7         | 7         | 0         | 25         | 25         |
| Cl <sub>4</sub>               | 41         | 0        | 41         | 18         | 20        | 38         | 0         | 23        | 23        | 0         | 86         | 86         |
| Cl <sub>5</sub>               | 339        | 0        | 339        | 144        | 14        | 158        | 31        | 28        | 58        | 13        | 135        | 148        |
| <b>Summe</b>                  | <b>380</b> | <b>0</b> | <b>380</b> | <b>162</b> | <b>44</b> | <b>206</b> | <b>31</b> | <b>58</b> | <b>88</b> | <b>13</b> | <b>246</b> | <b>269</b> |

| $^{12}\text{C}_6\text{-PCBz}$ |             |            |             |             |              |              |             |              |              |             |              |              |
|-------------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
|                               | FSt         | GP         | Summe       | FSt         | GP           | Summe        | FSt         | GP           | Summe        | FSt         | GP           | Summe        |
| Cl <sub>2</sub>               | 485         | 147        | 633         | 536         | 614          | 1151         | 649         | 892          | 1541         | 437         | 1306         | 1743         |
| Cl <sub>3</sub>               | 813         | 359        | 1171        | 732         | 2148         | 2880         | 1005        | 2950         | 3955         | 655         | 6355         | 7011         |
| Cl <sub>4</sub>               | 427         | 156        | 582         | 132         | 3750         | 3882         | 30          | 6208         | 6238         | 35          | 18403        | 18437        |
| Cl <sub>5</sub>               | 1535        | 79         | 1614        | 527         | 3909         | 4436         | 124         | 5997         | 6121         | 33          | 16609        | 16642        |
| Cl <sub>6</sub>               | 1682        | 29         | 1711        | 969         | 1236         | 2205         | 201         | 2058         | 2259         | 25          | 5886         | 5911         |
| <b>Summe</b>                  | <b>4942</b> | <b>770</b> | <b>5711</b> | <b>2896</b> | <b>11658</b> | <b>14554</b> | <b>2008</b> | <b>18106</b> | <b>20114</b> | <b>1185</b> | <b>48559</b> | <b>49744</b> |

| $^{13}\text{C}_6\text{-PCBz}$ |             |            |             |             |              |              |            |              |              |            |              |              |
|-------------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|
|                               | FSt         | GP         | Summe       | FSt         | GP           | Summe        | FSt        | GP           | Summe        | FSt        | GP           | Summe        |
| Cl <sub>2</sub>               | 0           | 3          | 3           | 0           | 104          | 104          | 0          | 191          | 191          | 0          | 480          | 480          |
| Cl <sub>3</sub>               | 23          | 39         | 62          | 10          | 937          | 948          | 0          | 1687         | 1687         | 9          | 5118         | 5128         |
| Cl <sub>4</sub>               | 305         | 115        | 421         | 144         | 3940         | 4084         | 33         | 7049         | 7082         | 35         | 21523        | 21558        |
| Cl <sub>5</sub>               | 1809        | 99         | 1908        | 863         | 5535         | 6399         | 182        | 8831         | 9013         | 35         | 23458        | 23493        |
| Cl <sub>6</sub>               | 2484        | 44         | 2528        | 1670        | 1862         | 3531         | 277        | 3286         | 3562         | 34         | 8546         | 8580         |
| <b>Summe</b>                  | <b>4621</b> | <b>299</b> | <b>4921</b> | <b>2688</b> | <b>12379</b> | <b>15066</b> | <b>492</b> | <b>21043</b> | <b>21535</b> | <b>113</b> | <b>59125</b> | <b>59239</b> |

**Tab. 8.7** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCDD/F der thermischen Experimente mit MFA-C ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Reaktionstemperatur: 350 °C.

|                                                          | 15 min     |           |              | 30 min      |           |              | 60 min      |           |              | 240 min     |            |              |
|----------------------------------------------------------|------------|-----------|--------------|-------------|-----------|--------------|-------------|-----------|--------------|-------------|------------|--------------|
| <b><math>^{12}\text{C}_{12}</math>-PCDD</b>              |            |           |              |             |           |              |             |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 1          | 0         | 1            | 16          | 0,4       | 17           | 20          | 1         | 21           | 14          | 8          | 22           |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 8          | 0         | 8            | 71          | 1,9       | 73           | 113         | 4         | 117          | 64          | 14         | 77           |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 26         | 2         | 28           | 141         | 4,9       | 146          | 254         | 9         | 262          | 171         | 8          | 180          |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 29         | 4         | 33           | 89          | 4,3       | 93           | 164         | 7         | 171          | 166         | 5          | 171          |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 55         | 11        | 66           | 93          | 3,2       | 96           | 177         | 5         | 181          | 268         | 2          | 269          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>120</b> | <b>17</b> | <b>137</b>   | <b>410</b>  | <b>15</b> | <b>424</b>   | <b>728</b>  | <b>25</b> | <b>753</b>   | <b>683</b>  | <b>36</b>  | <b>719</b>   |
| <b><math>^{13}\text{C}_{12}</math>-PCDD</b>              |            |           |              |             |           |              |             |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 1          | 0         | 1            | 22          | 0         | 22           | 37          | 1         | 38           | 23          | 16         | 39           |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 6          | 0         | 6            | 79          | 2         | 82           | 165         | 4         | 169          | 91          | 16         | 108          |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 19         | 1         | 20           | 156         | 4         | 160          | 304         | 7         | 311          | 191         | 12         | 203          |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 30         | 1         | 31           | 151         | 4         | 155          | 353         | 7         | 360          | 327         | 9          | 336          |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 63         | 13        | 75           | 127         | 4         | 130          | 228         | 5         | 232          | 295         | 1          | 296          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>119</b> | <b>14</b> | <b>133</b>   | <b>534</b>  | <b>14</b> | <b>549</b>   | <b>1087</b> | <b>23</b> | <b>1111</b>  | <b>927</b>  | <b>55</b>  | <b>982</b>   |
| <b><math>^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6</math>-PCDD</b> |            |           |              |             |           |              |             |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 4          | 3,2       | 8            | 10          | 4         | 14           | 13          | 5         | 18           | 6           | 2          | 9            |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 2          | 0,1       | 2            | 15          | 0         | 15           | 23          | 1         | 24           | 7           | 2          | 9            |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 8          | 0,3       | 8            | 42          | 2         | 44           | 77          | 3         | 80           | 29          | 3          | 32           |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 8          | 0,4       | 9            | 35          | 2         | 37           | 58          | 2         | 61           | 36          | 1          | 37           |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 15         | 0,4       | 15           | 37          | 2         | 39           | 104         | 2         | 106          | 80          | 1          | 81           |
| <b>Summe</b>                                             | <b>37</b>  | <b>4</b>  | <b>42</b>    | <b>138</b>  | <b>11</b> | <b>148</b>   | <b>275</b>  | <b>12</b> | <b>288</b>   | <b>158</b>  | <b>9</b>   | <b>167</b>   |
| <b><math>^{12}\text{C}_{12}</math>-PCDF</b>              |            |           |              |             |           |              |             |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 13         | 1         | 14           | 97          | 3         | 99           | 118         | 5         | 123          | 80          | 98         | 178          |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 37         | 2         | 39           | 342         | 7         | 349          | 561         | 16        | 576          | 522         | 131        | 653          |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 76         | 4         | 80           | 650         | 14        | 664          | 1292        | 31        | 1322         | 1399        | 122        | 1521         |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 75         | 8         | 83           | 306         | 10        | 316          | 603         | 16        | 619          | 843         | 27         | 870          |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 162        | 25        | 187          | 285         | 9         | 294          | 423         | 11        | 434          | 288         | 3          | 292          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>363</b> | <b>40</b> | <b>404</b>   | <b>1681</b> | <b>42</b> | <b>1723</b>  | <b>2996</b> | <b>79</b> | <b>3075</b>  | <b>3132</b> | <b>382</b> | <b>3614</b>  |
| <b><math>^{13}\text{C}_{12}</math>-PCDF</b>              |            |           |              |             |           |              |             |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 5          | 0,3       | 6            | 90          | 2         | 92           | 166         | 4         | 170          | 139         | 162        | 301          |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 21         | 0,9       | 22           | 310         | 7         | 317          | 683         | 13        | 695          | 599         | 188        | 787          |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 81         | 3,0       | 84           | 794         | 19        | 813          | 1583        | 35        | 1618         | 1536        | 131        | 1667         |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 106        | 3,8       | 110          | 608         | 15        | 623          | 1213        | 24        | 1237         | 1506        | 51         | 1557         |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 202        | 5,6       | 208          | 419         | 10        | 429          | 623         | 12        | 635          | 326         | 3          | 329          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>415</b> | <b>14</b> | <b>429</b>   | <b>2222</b> | <b>52</b> | <b>2274</b>  | <b>4267</b> | <b>88</b> | <b>4355</b>  | <b>4106</b> | <b>535</b> | <b>4641</b>  |
| <b><math>^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6</math>-PCDF</b> |            |           |              |             |           |              |             |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 0,4        | 0,0       | 0            | 4           | 0,0       | 4            | 6           | 0,0       | 6            | 2           | 4          | 6            |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 1,3        | 0,0       | 1            | 11          | 0,2       | 11           | 19          | 0,4       | 19           | 10          | 4          | 14           |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 2,9        | 0,1       | 3            | 21          | 0,4       | 22           | 40          | 0,9       | 41           | 30          | 2          | 32           |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 1,4        | 0,1       | 1            | 9           | 0,2       | 9            | 17          | 0,4       | 18           | 21          | 1          | 22           |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 2,1        | 0,1       | 2            | 6           | 0,1       | 6            | 15          | 0,1       | 15           | 6           | 0          | 6            |
| <b>Summe</b>                                             | <b>8</b>   | <b>0</b>  | <b>8</b>     | <b>51</b>   | <b>1</b>  | <b>52</b>    | <b>96</b>   | <b>2</b>  | <b>98</b>    | <b>69</b>   | <b>10</b>  | <b>80</b>    |

**Tab. 8.8** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh und PCBz der thermischen Experimente mit MFA-F, MFA-G und MFA-H ( $^{12}\text{C}:$  $^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration  
Reaktionstemperatur: 350 °C, Reaktionszeit: 1 h

|                                          | <b>0,05 % Cu</b> |             |              | <b>0,1 % Cu</b> |              |              | <b>0,2 % Cu</b> |               |               |
|------------------------------------------|------------------|-------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|
| <b><math>^{12}\text{C}_6</math>-PCPh</b> |                  |             |              |                 |              |              |                 |               |               |
|                                          | <b>FSt</b>       | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>      | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>      | <b>GP</b>     | <b>Summe</b>  |
| Cl <sub>2</sub>                          | 23               | 0           | <b>23</b>    | 58              | 0            | <b>58</b>    | 83              | 0             | <b>83</b>     |
| Cl <sub>3</sub>                          | 34               | 0           | <b>34</b>    | 24              | 44           | <b>68</b>    | 131             | 51            | <b>182</b>    |
| Cl <sub>4</sub>                          | 22               | 0           | <b>22</b>    | 27              | 0            | <b>27</b>    | 67              | 33            | <b>100</b>    |
| Cl <sub>5</sub>                          | 37               | 0           | <b>37</b>    | 43              | 0            | <b>43</b>    | 141             | 41            | <b>182</b>    |
| <b>Summe</b>                             | <b>117</b>       | <b>0</b>    | <b>117</b>   | <b>152</b>      | <b>44</b>    | <b>196</b>   | <b>422</b>      | <b>125</b>    | <b>547</b>    |
| <b><math>^{13}\text{C}_6</math>-PCPh</b> |                  |             |              |                 |              |              |                 |               |               |
|                                          | <b>FSt</b>       | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>      | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>      | <b>GP</b>     | <b>Summe</b>  |
| Cl <sub>2</sub>                          | 0                | 0           | <b>0</b>     | 0               | 0            | <b>0</b>     | 0               | 0             | <b>0</b>      |
| Cl <sub>3</sub>                          | 0                | 0           | <b>0</b>     | 0               | 0            | <b>0</b>     | 0               | 22            | <b>22</b>     |
| Cl <sub>4</sub>                          | 25               | 0           | <b>25</b>    | 55              | 0            | <b>55</b>    | 123             | 56            | <b>179</b>    |
| Cl <sub>5</sub>                          | 43               | 0           | <b>43</b>    | 91              | 0            | <b>91</b>    | 200             | 85            | <b>284</b>    |
| <b>Summe</b>                             | <b>68</b>        | <b>0</b>    | <b>68</b>    | <b>146</b>      | <b>0</b>     | <b>146</b>   | <b>323</b>      | <b>163</b>    | <b>486</b>    |
| <b><math>^{12}\text{C}_6</math>-PCBz</b> |                  |             |              |                 |              |              |                 |               |               |
|                                          | <b>FSt</b>       | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>      | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>      | <b>GP</b>     | <b>Summe</b>  |
| Cl <sub>2</sub>                          | 48               | 473         | <b>521</b>   | 0               | 451          | <b>451</b>   | 0               | 702           | <b>702</b>    |
| Cl <sub>3</sub>                          | 45               | 728         | <b>772</b>   | 0               | 2657         | <b>2657</b>  | 0               | 6311          | <b>6311</b>   |
| Cl <sub>4</sub>                          | 48               | 820         | <b>868</b>   | 171             | 4536         | <b>4708</b>  | 140             | 16035         | <b>16175</b>  |
| Cl <sub>5</sub>                          | 146              | 507         | <b>653</b>   | 470             | 3681         | <b>4150</b>  | 435             | 26085         | <b>26521</b>  |
| Cl <sub>6</sub>                          | 214              | 154         | <b>368</b>   | 355             | 588          | <b>943</b>   | 520             | 12458         | <b>12978</b>  |
| <b>Summe</b>                             | <b>501</b>       | <b>2682</b> | <b>3183</b>  | <b>996</b>      | <b>11913</b> | <b>12909</b> | <b>1096</b>     | <b>61591</b>  | <b>62687</b>  |
| <b><math>^{13}\text{C}_6</math>-PCBz</b> |                  |             |              |                 |              |              |                 |               |               |
|                                          | <b>FSt</b>       | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>      | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>      | <b>GP</b>     | <b>Summe</b>  |
| Cl <sub>2</sub>                          | 0                | 165         | <b>165</b>   | 0               | 408          | <b>408</b>   | 0               | 623           | <b>623</b>    |
| Cl <sub>3</sub>                          | 0                | 333         | <b>333</b>   | 0               | 2368         | <b>2368</b>  | 0               | 5246          | <b>5246</b>   |
| Cl <sub>4</sub>                          | 45               | 850         | <b>895</b>   | 276             | 8183         | <b>8459</b>  | 176             | 25996         | <b>26171</b>  |
| Cl <sub>5</sub>                          | 308              | 915         | <b>1223</b>  | 1095            | 8026         | <b>9121</b>  | 647             | 50290         | <b>50937</b>  |
| Cl <sub>6</sub>                          | 583              | 287         | <b>870</b>   | 1108            | 1609         | <b>2717</b>  | 967             | 32113         | <b>33080</b>  |
| <b>Summe</b>                             | <b>936</b>       | <b>2550</b> | <b>3486</b>  | <b>2479</b>     | <b>20594</b> | <b>23073</b> | <b>1790</b>     | <b>114267</b> | <b>116057</b> |

**Tab. 8.9** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCDD/F der thermischen Experimente mit MFA-F, MFA-G und MFA-H ( $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=1:1$ ) in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration  
Reaktionstemperatur: 350 °C, Reaktionszeit: 1 h

|                                                          | 0,05 % Cu  |           |              | 0,1 % Cu   |           |              | 0,2 % Cu    |            |              |
|----------------------------------------------------------|------------|-----------|--------------|------------|-----------|--------------|-------------|------------|--------------|
| <b><math>^{12}\text{C}_{12}</math>-PCDD</b>              |            |           |              |            |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 1          | 0,2       | 1            | 4          | 0,2       | 4            | 7           | 0,7        | 8            |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 3          | 0,7       | 4            | 31         | 0,9       | 32           | 68          | 2,9        | 71           |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 5          | 0,8       | 6            | 59         | 2,3       | 61           | 256         | 9,4        | 266          |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 3          | 0,5       | 3            | 19         | 0,7       | 20           | 195         | 7,8        | 203          |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 4          | 1,2       | 5            | 16         | 1,2       | 17           | 348         | 14,5       | 362          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>15</b>  | <b>3</b>  | <b>19</b>    | <b>129</b> | <b>5</b>  | <b>134</b>   | <b>874</b>  | <b>35</b>  | <b>909</b>   |
| <b><math>^{13}\text{C}_{12}</math>-PCDD</b>              |            |           |              |            |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 1          | 0,2       | 1            | 14         | 0,3       | 14           | 11          | 1          | 12           |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 3          | 0,6       | 4            | 50         | 1,0       | 51           | 91          | 4          | 94           |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 6          | 1,1       | 7            | 73         | 1,7       | 75           | 307         | 10         | 317          |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 7          | 1,3       | 8            | 48         | 1,5       | 50           | 461         | 16         | 477          |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 0          | 1,1       | 2            | 32         | 1,9       | 34           | 803         | 24         | 826          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>18</b>  | <b>4</b>  | <b>22</b>    | <b>217</b> | <b>6</b>  | <b>223</b>   | <b>1672</b> | <b>55</b>  | <b>1726</b>  |
| <b><math>^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6</math>-PCDD</b> |            |           |              |            |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 1,1        | 0,2       | 1            | 5          | 0,1       | 5            | 5           | 0,9        | 6            |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 2,7        | 0,5       | 3            | 19         | 0,5       | 20           | 28          | 1,3        | 30           |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 2,7        | 0,5       | 3            | 24         | 0,9       | 25           | 99          | 3,7        | 103          |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 1,3        | 0,3       | 2            | 6          | 0,3       | 7            | 84          | 3,3        | 87           |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 1,1        | 0,2       | 1            | 7          | 0,6       | 8            | 220         | 8,0        | 228          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>9</b>   | <b>2</b>  | <b>11</b>    | <b>61</b>  | <b>2</b>  | <b>64</b>    | <b>436</b>  | <b>17</b>  | <b>453</b>   |
| <b><math>^{12}\text{C}_{12}</math>-PCDF</b>              |            |           |              |            |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 8          | 3         | 10           | 41         | 1,5       | 43           | 55          | 6          | 61           |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 17         | 4         | 21           | 54         | 1,7       | 56           | 126         | 7          | 133          |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 18         | 4         | 22           | 144        | 3,7       | 148          | 608         | 26         | 634          |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 11         | 2         | 13           | 50         | 2,0       | 52           | 622         | 21         | 643          |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 10         | 2         | 12           | 23         | 2         | 24           | 522         | 15         | 537          |
| <b>Summe</b>                                             | <b>63</b>  | <b>15</b> | <b>78</b>    | <b>312</b> | <b>11</b> | <b>323</b>   | <b>1932</b> | <b>76</b>  | <b>2008</b>  |
| <b><math>^{13}\text{C}_{12}</math>-PCDF</b>              |            |           |              |            |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 8          | 1         | 9            | 61         | 2         | 63           | 63          | 6          | 69           |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 22         | 4         | 26           | 138        | 3         | 141          | 266         | 14         | 279          |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 44         | 8         | 52           | 324        | 7         | 331          | 1126        | 40         | 1166         |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 38         | 7         | 45           | 162        | 4         | 167          | 1551        | 44         | 1595         |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 22         | 4         | 26           | 68         | 0         | 68           | 1480        | 34         | 1514         |
| <b>Summe</b>                                             | <b>133</b> | <b>24</b> | <b>158</b>   | <b>754</b> | <b>16</b> | <b>770</b>   | <b>4487</b> | <b>137</b> | <b>4624</b>  |
| <b><math>^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6</math>-PCDF</b> |            |           |              |            |           |              |             |            |              |
|                                                          | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b> | <b>GP</b> | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>  | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>                                          | 3,1        | 0,6       | 4            | 8          | 0,2       | 8            | 17          | 1,7        | 19           |
| Cl <sub>5</sub>                                          | 3,0        | 0,5       | 4            | 7          | 0,2       | 7            | 17          | 0,8        | 18           |
| Cl <sub>6</sub>                                          | 2,2        | 0,4       | 3            | 10         | 0,2       | 11           | 44          | 1,4        | 46           |
| Cl <sub>7</sub>                                          | 0,7        | 0,1       | 1            | 3          | 0,1       | 3            | 29          | 0,8        | 29           |
| Cl <sub>8</sub>                                          | 0          | 0         | 0            | 1          | 0         | 1            | 17          | 0          | 17           |
| <b>Summe</b>                                             | <b>9</b>   | <b>2</b>  | <b>11</b>    | <b>29</b>  | <b>1</b>  | <b>30</b>    | <b>125</b>  | <b>5</b>   | <b>130</b>   |

**Tab. 8.10** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh, PCBz und PCDD des thermischen Experiments mit MFA, dotiert mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph (1,1 mg/g) und <sup>13</sup>C-markiertem Kohlenstoff (40 mg/g) Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 2 h

| <sup>12</sup> C <sub>6</sub> -PCPh |             |              |              | <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PCPh |            |            |
|------------------------------------|-------------|--------------|--------------|------------------------------------|------------|------------|
|                                    | FSt         | GP           | Summe        | FSt                                | GP         | Summe      |
| Cl <sub>2</sub>                    | 0           | 102          | 102          | 0                                  | 0          | 0          |
| Cl <sub>3</sub>                    | 906         | 13448        | 14354        | 0                                  | 21         | 21         |
| Cl <sub>4</sub>                    | 28          | 302          | 330          | 57                                 | 50         | 107        |
| Cl <sub>5</sub>                    | 939         | 9274         | 10213        | 436                                | 167        | 603        |
| <b>Summe</b>                       | <b>1872</b> | <b>23126</b> | <b>24998</b> | <b>493</b>                         | <b>238</b> | <b>731</b> |

| <sup>12</sup> C <sub>6</sub> -PCBz |            |              |              | <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PCBz |              |              |
|------------------------------------|------------|--------------|--------------|------------------------------------|--------------|--------------|
|                                    | FSt        | GP           | Summe        | FSt                                | GP           | Summe        |
| Cl <sub>2</sub>                    | 39         | 1905         | 1944         | 0                                  | 535          | 535          |
| Cl <sub>3</sub>                    | 44         | 6101         | 6146         | 14                                 | 3812         | 3826         |
| Cl <sub>4</sub>                    | 49         | 6388         | 6436         | 450                                | 23895        | 24346        |
| Cl <sub>5</sub>                    | 98         | 4282         | 4380         | 2508                               | 41397        | 43906        |
| Cl <sub>6</sub>                    | 93         | 635          | 728          | 3638                               | 16941        | 20579        |
| <b>Summe</b>                       | <b>323</b> | <b>19311</b> | <b>19634</b> | <b>6611</b>                        | <b>86580</b> | <b>93191</b> |

| PCDD            |                               |                               |                                                                   | PCDF                          |                               |                                                                   |            |             |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------|-------------|
|                 | <sup>12</sup> C <sub>12</sub> | <sup>13</sup> C <sub>12</sub> | <sup>12</sup> C <sub>6</sub> / <sup>13</sup> C <sub>6</sub> Summe | <sup>12</sup> C <sub>12</sub> | <sup>13</sup> C <sub>12</sub> | <sup>12</sup> C <sub>6</sub> / <sup>13</sup> C <sub>6</sub> Summe |            |             |
| Cl <sub>4</sub> | 762                           | 27                            | 77                                                                | 867                           | 37                            | 107                                                               | 22         | 166         |
| Cl <sub>5</sub> | 1490                          | 236                           | 274                                                               | 2000                          | 56                            | 560                                                               | 70         | 686         |
| Cl <sub>6</sub> | 3383                          | 729                           | 478                                                               | 4590                          | 54                            | 1757                                                              | 79         | 1891        |
| Cl <sub>7</sub> | 735                           | 1253                          | 302                                                               | 2290                          | 12                            | 2090                                                              | 22         | 2124        |
| Cl <sub>8</sub> | 736                           | 953                           | 316                                                               | 2005                          | 4                             | 1340                                                              | 11         | 1355        |
| <b>Summe</b>    | <b>7106</b>                   | <b>3199</b>                   | <b>1447</b>                                                       | <b>11752</b>                  | <b>164</b>                    | <b>5854</b>                                                       | <b>204</b> | <b>6221</b> |

**Tab. 8.11** Verunreinigung des eingesetzten 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph mit PCPh, PCBz und PCDD/F [ng/5 mg 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph]

| PCPh            |           | PCBz            |             | PCDD            |          | PCDF |          |
|-----------------|-----------|-----------------|-------------|-----------------|----------|------|----------|
| Cl <sub>2</sub> | 6         | Cl <sub>2</sub> | 9           | Cl <sub>4</sub> | 2        |      | 1        |
| Cl <sub>4</sub> | 11        | Cl <sub>3</sub> | 93          | Cl <sub>5</sub> | 1        |      | 3        |
| Cl <sub>5</sub> | 0         | Cl <sub>4</sub> | 2567        | Cl <sub>6</sub> | 0        |      | 3        |
| <b>Summe</b>    | <b>17</b> | Cl <sub>5</sub> | 66          | Cl <sub>7</sub> | 1        |      | 0        |
|                 |           | Cl <sub>6</sub> | 0           | Cl <sub>8</sub> | 0        |      | 0        |
|                 |           | <b>Summe</b>    | <b>2735</b> | <b>Summe</b>    | <b>4</b> |      | <b>7</b> |



**Tab. 8.12** Blindwerte [ng/g FA] und Konzentrationen [ng/g FA] der PCPh, PCBz und PCDD/F und der thermischen Experimente mit EPA-FA und GP-FA, mit und ohne Zusatz von  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff, Reaktionstemperatur: 350 °C, Reaktionszeit: 1 h

| EPA-FA          |                      |                                                                   |                      |                      | GP-FA                             |                      |                                                                   |                      |                      |                                   |
|-----------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Blindwert       | ohne $^{13}\text{C}$ | Zugabe von $^{13}\text{C}$<br>$^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ |                      |                      | Blindwert                         | ohne $^{13}\text{C}$ | Zugabe von $^{13}\text{C}$<br>$^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ |                      |                      |                                   |
| <b>PCPh</b>     |                      |                                                                   |                      |                      | <b>PCPh</b>                       |                      |                                                                   |                      |                      |                                   |
|                 | $^{12}\text{C}_6$    | $^{12}\text{C}_6$                                                 | $^{12}\text{C}_6$    | $^{13}\text{C}_6$    | $^{12}\text{C}_6$                 | $^{12}\text{C}_6$    | $^{12}\text{C}_6$                                                 | $^{13}\text{C}_6$    |                      |                                   |
| Cl <sub>2</sub> | 8                    | 46                                                                | 130                  | 0                    | 21                                | 195                  | 151                                                               | 0                    |                      |                                   |
| Cl <sub>3</sub> | 11                   | 178                                                               | 542                  | 0                    | 37                                | 1045                 | 904                                                               | 0                    |                      |                                   |
| Cl <sub>4</sub> | 14                   | 56                                                                | 197                  | 194                  | 78                                | 715                  | 141                                                               | 130                  |                      |                                   |
| Cl <sub>5</sub> | 39                   | 0                                                                 | 120                  | 110                  | 177                               | 0                    | 379                                                               | 848                  |                      |                                   |
| <b>Summe</b>    | <b>72</b>            | <b>280</b>                                                        | <b>989</b>           | <b>304</b>           | <b>313</b>                        | <b>1955</b>          | <b>1675</b>                                                       | <b>978</b>           |                      |                                   |
| <b>PCBz</b>     |                      |                                                                   |                      |                      | <b>PCBz</b>                       |                      |                                                                   |                      |                      |                                   |
|                 | $^{12}\text{C}_6$    | $^{12}\text{C}_6$                                                 | $^{12}\text{C}_6$    | $^{13}\text{C}_6$    | $^{12}\text{C}_6$                 | $^{12}\text{C}_6$    | $^{12}\text{C}_6$                                                 | $^{13}\text{C}_6$    |                      |                                   |
| Cl <sub>2</sub> | 16                   | 24168                                                             | 11107                | 1123                 | 13                                | 44983                | 36810                                                             | 4377                 |                      |                                   |
| Cl <sub>3</sub> | 5                    | 12886                                                             | 18137                | 7714                 | 15                                | 51171                | 57268                                                             | 29179                |                      |                                   |
| Cl <sub>4</sub> | 11                   | 8023                                                              | 21450                | 30101                | 13                                | 31700                | 66620                                                             | 66382                |                      |                                   |
| Cl <sub>5</sub> | 28                   | 2513                                                              | 11670                | 29029                | 15                                | 9253                 | 17243                                                             | 26433                |                      |                                   |
| Cl <sub>6</sub> | 36                   | 7923                                                              | 2129                 | 9392                 | 11                                | 1297                 | 792                                                               | 1092                 |                      |                                   |
| <b>Summe</b>    | <b>96</b>            | <b>55513</b>                                                      | <b>64493</b>         | <b>77359</b>         | <b>67</b>                         | <b>138404</b>        | <b>178733</b>                                                     | <b>127463</b>        |                      |                                   |
| <b>EPA-FA</b>   |                      |                                                                   |                      |                      | <b>GP-FA</b>                      |                      |                                                                   |                      |                      |                                   |
| Blindwert       | ohne $^{13}\text{C}$ | Zugabe von $^{13}\text{C}$<br>$^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ |                      |                      | Blindwert                         | ohne $^{13}\text{C}$ | Zugabe von $^{13}\text{C}$<br>$^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 1:1$ |                      |                      |                                   |
| <b>PCDD</b>     |                      |                                                                   |                      |                      | <b>PCDD</b>                       |                      |                                                                   |                      |                      |                                   |
|                 | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_{12}$                                              | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_{12}$                                              | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ |
| Cl <sub>4</sub> | 0                    | 86                                                                | 54                   | 53                   | 45                                | 0                    | 179                                                               | 110                  | 113                  | 67                                |
| Cl <sub>5</sub> | 0                    | 248                                                               | 118                  | 144                  | 167                               | 0                    | 209                                                               | 188                  | 207                  | 166                               |
| Cl <sub>6</sub> | 5                    | 218                                                               | 113                  | 147                  | 138                               | 2                    | 157                                                               | 108                  | 112                  | 83                                |
| Cl <sub>7</sub> | 23                   | 113                                                               | 32                   | 74                   | 34                                | 5                    | 35                                                                | 17                   | 28                   | 11                                |
| Cl <sub>8</sub> | 103                  | 31                                                                | 18                   | 23                   | 16                                | 20                   | 12                                                                | 5                    | 5                    | 2                                 |
| <b>Summe</b>    | <b>131</b>           | <b>697</b>                                                        | <b>335</b>           | <b>441</b>           | <b>400</b>                        | <b>27</b>            | <b>592</b>                                                        | <b>426</b>           | <b>465</b>           | <b>329</b>                        |
| <b>PCDF</b>     |                      |                                                                   |                      |                      | <b>PCDF</b>                       |                      |                                                                   |                      |                      |                                   |
|                 | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_{12}$                                              | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_{12}$                                              | $^{12}\text{C}_{12}$ | $^{13}\text{C}_{12}$ | $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ |
| Cl <sub>4</sub> | 2                    | 399                                                               | 507                  | 399                  | 65                                | 2                    | 2238                                                              | 1644                 | 1028                 | 143                               |
| Cl <sub>5</sub> | 3                    | 596                                                               | 263                  | 503                  | 46                                | 2                    | 1831                                                              | 683                  | 1013                 | 66                                |
| Cl <sub>6</sub> | 6                    | 462                                                               | 300                  | 660                  | 40                                | 2                    | 945                                                               | 540                  | 776                  | 50                                |
| Cl <sub>7</sub> | 7                    | 102                                                               | 68                   | 235                  | 7                                 | 3                    | 148                                                               | 67                   | 148                  | 6                                 |
| Cl <sub>8</sub> | 9                    | 8                                                                 | 5                    | 20                   | 1                                 | 5                    | 54                                                                | 3                    | 6                    | 0                                 |
| <b>Summe</b>    | <b>27</b>            | <b>1567</b>                                                       | <b>1143</b>          | <b>1818</b>          | <b>159</b>                        | <b>14</b>            | <b>5216</b>                                                       | <b>2936</b>          | <b>2971</b>          | <b>265</b>                        |

**Tab. 8.13** Konzentrationen [ng/g EPA-FA] der PCDD/F der Experimente in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

| 5 % EPA-FA      |             |           |             |             |              |              |             |              |              |             |              |              |
|-----------------|-------------|-----------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| 0 ng/ml         |             |           | 152 ng/ml   |             |              | 205 ng/ml    |             |              | 267 ng/ml    |             |              |              |
| PCDD            |             |           |             |             |              |              |             |              |              |             |              |              |
|                 | FSt         | GP        | Summe       | FSt         | GP           | Summe        | FSt         | GP           | Summe        | FSt         | GP           | Summe        |
| Cl <sub>4</sub> | 567         | 19        | 586         | 1662        | 13688        | 15350        | 1024        | 21135        | 22159        | 1242        | 28232        | 29474        |
| Cl <sub>5</sub> | 341         | 22        | 363         | 2116        | 5530         | 7646         | 1330        | 6236         | 7566         | 1552        | 8551         | 10103        |
| Cl <sub>6</sub> | 410         | 28        | 438         | 1502        | 1726         | 3228         | 1054        | 1863         | 2917         | 1010        | 2684         | 3694         |
| Cl <sub>7</sub> | 189         | 7         | 196         | 240         | 132          | 372          | 114         | 100          | 214          | 115         | 170          | 285          |
| Cl <sub>8</sub> | 108         | 3         | 111         | 38          | 18           | 56           | 37          | 0            | 37           | 14          | 17           | 31           |
| <b>Summe</b>    | <b>1615</b> | <b>79</b> | <b>1694</b> | <b>5558</b> | <b>21094</b> | <b>26652</b> | <b>3559</b> | <b>29334</b> | <b>32893</b> | <b>3933</b> | <b>39654</b> | <b>43587</b> |

| PCDF            |            |          |            |          |           |           |          |            |            |          |            |            |
|-----------------|------------|----------|------------|----------|-----------|-----------|----------|------------|------------|----------|------------|------------|
|                 | FSt        | GP       | Summe      | FSt      | GP        | Summe     | FSt      | GP         | Summe      | FSt      | GP         | Summe      |
| Cl <sub>4</sub> | 147        | 0        | 147        | 0        | 19        | 19        | 0        | 99         | 99         | 0        | 149        | 149        |
| Cl <sub>5</sub> | 182        | 0        | 182        | 0        | 42        | 42        | 0        | 97         | 97         | 0        | 121        | 121        |
| Cl <sub>6</sub> | 215        | 0        | 215        | 0        | 8         | 8         | 0        | 14         | 14         | 0        | 332        | 332        |
| Cl <sub>7</sub> | 159        | 0        | 159        | 0        | 22        | 22        | 0        | 16         | 16         | 0        | 15         | 15         |
| Cl <sub>8</sub> | 31         | 0        | 31         | 0        | 2         | 2         | 0        | 5          | 5          | 0        | 0          | 0          |
| <b>Summe</b>    | <b>735</b> | <b>0</b> | <b>735</b> | <b>0</b> | <b>93</b> | <b>93</b> | <b>0</b> | <b>231</b> | <b>231</b> | <b>0</b> | <b>617</b> | <b>617</b> |

**Tab. 8.14** Konzentrationen [ng/g Matrix] der PCDD/F der Experimente in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph auf dem Feststoff  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

|                 | 1000 µg/g FA | 2000 µg/g FA | 3000 µg/g FA | 5000 µg/g FA | 3000 µg/g MFA | 5000 µg/g MFA |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| PCDD            |              |              |              |              |               |               |
| Cl <sub>4</sub> | 6425         | 8179         | 10518        | 25264        | 5619          | 9495          |
| Cl <sub>5</sub> | 2261         | 3015         | 2978         | 4864         | 2628          | 4715          |
| Cl <sub>6</sub> | 1371         | 2440         | 2643         | 2834         | 3401          | 7429          |
| Cl <sub>7</sub> | 358          | 709          | 391          | 377          | 625           | 1451          |
| Cl <sub>8</sub> | 167          | 293          | 225          | 218          | 360           | 1020          |
| <b>Summe</b>    | <b>10682</b> | <b>14636</b> | <b>16766</b> | <b>33667</b> | <b>12633</b>  | <b>24110</b>  |

| PCDF            |             |             |            |             |            |            |
|-----------------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|------------|
| Cl <sub>4</sub> | 1101        | 420         | 164        | 252         | 107        | 80         |
| Cl <sub>5</sub> | 1036        | 483         | 90         | 340         | 71         | 168        |
| Cl <sub>6</sub> | 580         | 321         | 159        | 323         | 83         | 166        |
| Cl <sub>7</sub> | 196         | 181         | 98         | 178         | 16         | 58         |
| Cl <sub>8</sub> | 29          | 30          | 31         | 59          | 0          | 5          |
| <b>Summe</b>    | <b>2942</b> | <b>1434</b> | <b>642</b> | <b>1162</b> | <b>277</b> | <b>477</b> |

**Tab. 8.15** Konzentrationen [ng/g EPA-FA] der PCDD/F der Experimente in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

| 10 % EPA-FA/90 % Glasperlen |            |             |             |            |             |             |             |             |              |
|-----------------------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| 0 ng/ml                     |            |             | 18 ng/ml    |            |             | 55 ng/ml    |             |             |              |
| PCDD                        |            |             |             |            |             |             |             |             |              |
|                             | FSt        | GP          | Summe       | FSt        | GP          | Summe       | FSt         | GP          | Summe        |
| Cl <sub>4</sub>             | 45         | 149         | 194         | 96         | 1046        | 1141        | 1007        | 3603        | 4611         |
| Cl <sub>5</sub>             | 60         | 63          | 123         | 142        | 1497        | 1639        | 943         | 2942        | 3885         |
| Cl <sub>6</sub>             | 102        | 341         | 443         | 197        | 1637        | 1834        | 589         | 1657        | 2246         |
| Cl <sub>7</sub>             | 124        | 368         | 491         | 75         | 418         | 493         | 197         | 299         | 496          |
| Cl <sub>8</sub>             | 105        | 448         | 553         | 34         | 94          | 128         | 66          | 74          | 140          |
| <b>Summe</b>                | <b>435</b> | <b>1369</b> | <b>1805</b> | <b>544</b> | <b>4692</b> | <b>5236</b> | <b>2802</b> | <b>8575</b> | <b>11377</b> |

| PCDF            |            |            |             |          |            |            |            |            |             |
|-----------------|------------|------------|-------------|----------|------------|------------|------------|------------|-------------|
|                 | FSt        | GP         | Summe       | FSt      | GP         | Summe      | FSt        | GP         | Summe       |
| Cl <sub>4</sub> | 58         | 306        | 364         | 0        | 449        | 449        | 0          | 201        | 201         |
| Cl <sub>5</sub> | 82         | 227        | 309         | 0        | 308        | 308        | 100        | 285        | 386         |
| Cl <sub>6</sub> | 96         | 252        | 348         | 0        | 145        | 145        | 121        | 226        | 347         |
| Cl <sub>7</sub> | 74         | 96         | 169         | 0        | 54         | 54         | 64         | 133        | 197         |
| Cl <sub>8</sub> | 15         | 19         | 33          | 0        | 11         | 11         | 73         | 10         | 83          |
| <b>Summe</b>    | <b>324</b> | <b>900</b> | <b>1223</b> | <b>0</b> | <b>967</b> | <b>967</b> | <b>359</b> | <b>855</b> | <b>1214</b> |

| 10 % EPA-FA/90 % Glasperlen |             |              |              |             |               |               |             |               |               |
|-----------------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|---------------|---------------|-------------|---------------|---------------|
| 186 ng/ml                   |             |              | 400 ng/ml    |             |               | 467 ng/ml     |             |               |               |
| PCDD                        |             |              |              |             |               |               |             |               |               |
|                             | FSt         | GP           | Summe        | FSt         | GP            | Summe         | FSt         | GP            | Summe         |
| Cl <sub>4</sub>             | 3567        | 26396        | 29963        | 804         | 179797        | 180601        | 373         | 172348        | 172721        |
| Cl <sub>5</sub>             | 1789        | 5071         | 6860         | 461         | 19038         | 19499         | 633         | 39241         | 39874         |
| Cl <sub>6</sub>             | 1478        | 1903         | 3381         | 465         | 3924          | 4389          | 716         | 14009         | 14725         |
| Cl <sub>7</sub>             | 205         | 150          | 355          | 246         | 1589          | 1835          | 433         | 3437          | 3870          |
| Cl <sub>8</sub>             | 66          | 21           | 87           | 59          | 479           | 538           | 158         | 602           | 760           |
| <b>Summe</b>                | <b>7105</b> | <b>33541</b> | <b>40646</b> | <b>2036</b> | <b>204827</b> | <b>206863</b> | <b>2313</b> | <b>229637</b> | <b>231950</b> |

| PCDF            |           |            |            |          |             |             |          |             |             |
|-----------------|-----------|------------|------------|----------|-------------|-------------|----------|-------------|-------------|
|                 | FSt       | GP         | Summe      | FSt      | GP          | Summe       | FSt      | GP          | Summe       |
| Cl <sub>4</sub> | 5         | 164        | 169        | 0        | 376         | 376         | 0        | 766         | 766         |
| Cl <sub>5</sub> | 0         | 131        | 131        | 0        | 1104        | 1104        | 0        | 927         | 927         |
| Cl <sub>6</sub> | 12        | 57         | 69         | 0        | 502         | 502         | 0        | 918         | 918         |
| Cl <sub>7</sub> | 11        | 27         | 38         | 0        | 399         | 399         | 0        | 522         | 522         |
| Cl <sub>8</sub> | 10        | 0          | 10         | 0        | 29          | 29          | 0        | 0           | 0           |
| <b>Summe</b>    | <b>39</b> | <b>379</b> | <b>418</b> | <b>0</b> | <b>2410</b> | <b>2410</b> | <b>0</b> | <b>3133</b> | <b>3133</b> |

**Tab. 8.16** Konzentrationen [ng/g EPA-FA] der PCDD/F der Experimente in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei annähernd konstanter Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom, Reaktionszeit: 30 min

|                 | 69 ng/ml    |           |             | 110 ng/ml   |            |             | 108 ng/ml    |             |              |
|-----------------|-------------|-----------|-------------|-------------|------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
|                 | 250 °C      |           |             | 300 °C      |            |             | 325 °C       |             |              |
| <b>PCDD</b>     |             |           |             |             |            |             |              |             |              |
|                 | FSt         | GP        | Summe       | FSt         | GP         | Summe       | FSt          | GP          | Summe        |
| Cl <sub>4</sub> | 3214        | 11        | <b>3225</b> | 5094        | 291        | <b>5385</b> | 4612         | 1359        | <b>5971</b>  |
| Cl <sub>5</sub> | 871         | 7         | <b>878</b>  | 278         | 303        | <b>581</b>  | 2971         | 639         | <b>3610</b>  |
| Cl <sub>6</sub> | 367         | 20        | <b>387</b>  | 1605        | 200        | <b>1805</b> | 2287         | 344         | <b>2631</b>  |
| Cl <sub>7</sub> | 97          | 9         | <b>106</b>  | 154         | 26         | <b>180</b>  | 327          | 19          | <b>346</b>   |
| Cl <sub>8</sub> | 31          | 0         | <b>31</b>   | 55          | 7          | <b>62</b>   | 98           | 0           | <b>98</b>    |
| <b>Summe</b>    | <b>4580</b> | <b>47</b> | <b>4627</b> | <b>7186</b> | <b>827</b> | <b>8013</b> | <b>10295</b> | <b>2361</b> | <b>12656</b> |

| <b>PCDF</b>     |           |          |           |            |           |            |            |            |            |
|-----------------|-----------|----------|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|
|                 | FSt       | GP       | Summe     | FSt        | GP        | Summe      | FSt        | GP         | Summe      |
| Cl <sub>4</sub> | 20        | 0        | <b>20</b> | 124        | 26        | <b>150</b> | 49         | 147        | <b>196</b> |
| Cl <sub>5</sub> | 3         | 0        | <b>3</b>  | 129        | 12        | <b>141</b> | 105        | 55         | <b>160</b> |
| Cl <sub>6</sub> | 24        | 0        | <b>24</b> | 87         | 0         | <b>87</b>  | 100        | 0          | <b>100</b> |
| Cl <sub>7</sub> | 28        | 0        | <b>28</b> | 21         | 1         | <b>22</b>  | 55         | 0          | <b>55</b>  |
| Cl <sub>8</sub> | 3         | 0        | <b>3</b>  | 11         | 1         | <b>12</b>  | 24         | 0          | <b>24</b>  |
| <b>Summe</b>    | <b>78</b> | <b>0</b> | <b>78</b> | <b>372</b> | <b>40</b> | <b>412</b> | <b>333</b> | <b>202</b> | <b>535</b> |

|                 | 113 ng/ml   |               |               | 100 ng/ml  |              |              |
|-----------------|-------------|---------------|---------------|------------|--------------|--------------|
|                 | 350 °C      |               |               | 400 °C     |              |              |
| <b>PCDD</b>     |             |               |               |            |              |              |
|                 | FSt         | GP            | Summe         | FSt        | GP           | Summe        |
| Cl <sub>4</sub> | 783         | 77334         | <b>78117</b>  | 42         | 68550        | <b>68592</b> |
| Cl <sub>5</sub> | 1045        | 15154         | <b>16199</b>  | 31         | 11252        | <b>11283</b> |
| Cl <sub>6</sub> | 703         | 6429          | <b>7132</b>   | 25         | 3178         | <b>3203</b>  |
| Cl <sub>7</sub> | 278         | 886           | <b>1164</b>   | 1          | 464          | <b>465</b>   |
| Cl <sub>8</sub> | 6           | 212           | <b>218</b>    | 4          | 141          | <b>145</b>   |
| <b>Summe</b>    | <b>2815</b> | <b>100015</b> | <b>102830</b> | <b>103</b> | <b>83585</b> | <b>83688</b> |

| <b>PCDF</b>     |           |             |             |          |            |            |
|-----------------|-----------|-------------|-------------|----------|------------|------------|
|                 | FSt       | GP          | Summe       | FSt      | GP         | Summe      |
| Cl <sub>4</sub> | 11        | 319         | <b>330</b>  | 0        | 105        | <b>105</b> |
| Cl <sub>5</sub> | 22        | 517         | <b>539</b>  | 0        | 377        | <b>377</b> |
| Cl <sub>6</sub> | 35        | 713         | <b>748</b>  | 0        | 354        | <b>354</b> |
| Cl <sub>7</sub> | 8         | 311         | <b>319</b>  | 0        | 106        | <b>106</b> |
| Cl <sub>8</sub> | 0         | 32          | <b>32</b>   | 0        | 8          | <b>8</b>   |
| <b>Summe</b>    | <b>76</b> | <b>1892</b> | <b>1968</b> | <b>0</b> | <b>950</b> | <b>950</b> |

**Tab. 8.17** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCDD/F der Experimente in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph im Gasstrom  
 Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

|                 | 2,6 ng/ml  |           |            | 3,9 ng/ml |            |            | 6,2 ng/ml  |            |            |
|-----------------|------------|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>PCDD</b>     |            |           |            |           |            |            |            |            |            |
|                 | FSt        | GP        | Summe      | FSt       | GP         | Summe      | FSt        | GP         | Summe      |
| Cl <sub>4</sub> | 54         | 85        | 139        | 19        | 658        | 677        | 42         | 250        | 292        |
| Cl <sub>5</sub> | 32         | 12        | 44         | 22        | 181        | 203        | 17         | 89         | 106        |
| Cl <sub>6</sub> | 29         | 1         | 30         | 0         | 73         | 73         | 150        | 48         | 198        |
| Cl <sub>7</sub> | 0          | 0         | 0          | 0         | 14         | 14         | 39         | 6          | 45         |
| Cl <sub>8</sub> | 0          | 0         | 0          | 0         | 3          | 3          | 11         | 2          | 13         |
| <b>Summe</b>    | <b>115</b> | <b>98</b> | <b>213</b> | <b>41</b> | <b>929</b> | <b>970</b> | <b>259</b> | <b>395</b> | <b>654</b> |
| <b>PCDF</b>     |            |           |            |           |            |            |            |            |            |
|                 | FSt        | GP        | Summe      | FSt       | GP         | Summe      | FSt        | GP         | Summe      |
| Cl <sub>4</sub> | 0          | 0         | 0          | 0         | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |
| Cl <sub>5</sub> | 0          | 0         | 0          | 0         | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |
| Cl <sub>6</sub> | 0          | 0         | 0          | 0         | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |
| Cl <sub>7</sub> | 0          | 0         | 0          | 0         | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |
| Cl <sub>8</sub> | 0          | 0         | 0          | 0         | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |
| <b>Summe</b>    | <b>0</b>   | <b>0</b>  | <b>0</b>   | <b>0</b>  | <b>0</b>   | <b>0</b>   | <b>0</b>   | <b>0</b>   | <b>0</b>   |

|                 | 166 ng/ml    |             |              | 316 ng/ml    |              |              | 410 ng/ml   |              |              |
|-----------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| <b>PCDD</b>     |              |             |              |              |              |              |             |              |              |
|                 | FSt          | GP          | Summe        | FSt          | GP           | Summe        | FSt         | GP           | Summe        |
| Cl <sub>4</sub> | 3382         | 6847        | 10229        | 3413         | 12550        | 15963        | 401         | 52276        | 52677        |
| Cl <sub>5</sub> | 4352         | 1129        | 5481         | 11393        | 3577         | 14970        | 389         | 13826        | 14215        |
| Cl <sub>6</sub> | 4551         | 238         | 4789         | 31440        | 1581         | 33021        | 874         | 9371         | 10245        |
| Cl <sub>7</sub> | 655          | 11          | 666          | 6026         | 92           | 6118         | 523         | 1072         | 1595         |
| Cl <sub>8</sub> | 229          | 0           | 229          | 5917         | 14           | 5931         | 353         | 272          | 625          |
| <b>Summe</b>    | <b>13169</b> | <b>8225</b> | <b>21394</b> | <b>58189</b> | <b>17814</b> | <b>76003</b> | <b>2540</b> | <b>76817</b> | <b>79357</b> |
| <b>PCDF</b>     |              |             |              |              |              |              |             |              |              |
|                 | FSt          | GP          | Summe        | FSt          | GP           | Summe        | FSt         | GP           | Summe        |
| Cl <sub>4</sub> | 0            | 10          | 10           | 0            | 43           | 43           | 2           | 214          | 216          |
| Cl <sub>5</sub> | 0            | 0           | 0            | 0            | 24           | 24           | 3           | 254          | 257          |
| Cl <sub>6</sub> | 0            | 0           | 0            | 0            | 5            | 5            | 8           | 172          | 180          |
| Cl <sub>7</sub> | 0            | 0           | 0            | 0            | 0            | 0            | 0           | 43           | 43           |
| Cl <sub>8</sub> | 0            | 0           | 0            | 0            | 0            | 0            | 0           | 2            | 2            |
| <b>Summe</b>    | <b>0</b>     | <b>10</b>   | <b>10</b>    | <b>0</b>     | <b>72</b>    | <b>72</b>    | <b>13</b>   | <b>685</b>   | <b>698</b>   |

**Tab. 8.18** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCPh und PCBz der Experimente mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierter MFA in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit

| PCPh            |                |               |               |               |               |               |               |               |
|-----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 250 °C          |                |               |               |               | 300 °C        |               |               |               |
|                 | 1 min          | 15 min        | 30 min        | 60 min        | 1 min         | 15 min        | 30 min        | 60 min        |
| Cl <sub>2</sub> | 1904           | 787           | 690           | 181           | 387           | 477           | 519           | 239           |
| Cl <sub>3</sub> | 994028         | 439035        | 242132        | 121285        | 409619        | 146620        | 135480        | 170431        |
| Cl <sub>4</sub> | 14154          | 9851          | 5148          | 4066          | 7137          | 5150          | 4922          | 4728          |
| Cl <sub>5</sub> | 10671          | 14709         | 10217         | 7175          | 20194         | 8080          | 6148          | 5303          |
| <b>Summe</b>    | <b>1020767</b> | <b>464381</b> | <b>258187</b> | <b>132708</b> | <b>437338</b> | <b>160327</b> | <b>147069</b> | <b>180701</b> |

| 350 °C          |               |               |               |               | 400 °C        |               |              |              |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
|                 | 1 min         | 15 min        | 30 min        | 60 min        | 1 min         | 15 min        | 30 min       | 60 min       |
| Cl <sub>2</sub> | 570           | 777           | 707           | 317           | 600           | 206           | 83           | 93           |
| Cl <sub>3</sub> | 139646        | 153965        | 176065        | 112036        | 190665        | 105101        | 31687        | 58833        |
| Cl <sub>4</sub> | 5362          | 8495          | 8448          | 5465          | 6716          | 4616          | 3310         | 2356         |
| Cl <sub>5</sub> | 2943          | 4235          | 3500          | 3024          | 5702          | 2296          | 1886         | 2027         |
| <b>Summe</b>    | <b>148621</b> | <b>167473</b> | <b>188720</b> | <b>120842</b> | <b>203683</b> | <b>112219</b> | <b>36966</b> | <b>63310</b> |

| PCBz            |            |             |             |             |             |              |              |              |
|-----------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| 250 °C          |            |             |             |             | 300 °C      |              |              |              |
|                 | 1 min      | 15 min      | 30 min      | 60 min      | 1 min       | 15 min       | 30 min       | 60 min       |
| Cl <sub>2</sub> | 60         | 0           | 0           | 0           | 251         | 339          | 228          | 492          |
| Cl <sub>3</sub> | 306        | 336         | 759         | 1157        | 801         | 3349         | 4282         | 6527         |
| Cl <sub>4</sub> | 612        | 1493        | 3085        | 3971        | 2858        | 10257        | 17222        | 25884        |
| Cl <sub>5</sub> | 0          | 55          | 133         | 239         | 114         | 1479         | 3677         | 5584         |
| Cl <sub>6</sub> | 11         | 41          | 125         | 210         | 101         | 989          | 3294         | 3813         |
| <b>Summe</b>    | <b>989</b> | <b>1925</b> | <b>4102</b> | <b>5678</b> | <b>4125</b> | <b>16413</b> | <b>28702</b> | <b>42300</b> |

| 350 °C          |              |              |              |              | 400 °C       |               |               |               |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
|                 | 1 min        | 15 min       | 30 min       | 60 min       | 1 min        | 15 min        | 30 min        | 60 min        |
| Cl <sub>2</sub> | 212          | 483          | 499          | 775          | 1263         | 2708          | 4102          | 2708          |
| Cl <sub>3</sub> | 4984         | 9944         | 11652        | 11559        | 9506         | 22578         | 22249         | 22578         |
| Cl <sub>4</sub> | 9640         | 15954        | 21313        | 31049        | 45011        | 63596         | 53540         | 63596         |
| Cl <sub>5</sub> | 2027         | 4358         | 5402         | 9234         | 13699        | 19308         | 15147         | 19308         |
| Cl <sub>6</sub> | 1933         | 6155         | 4969         | 10750        | 9849         | 14086         | 8117          | 14086         |
| <b>Summe</b>    | <b>18797</b> | <b>36894</b> | <b>43835</b> | <b>63368</b> | <b>79328</b> | <b>122275</b> | <b>103155</b> | <b>122276</b> |

**Tab. 8.19** Konzentrationen [ng/g MFA] der PCDD/F der Experimente mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierter MFA in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit

| 250 °C          |             |              |              |              | 300 °C       |              |              |              |
|-----------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| PCDD            |             |              |              |              |              |              |              |              |
|                 | 1 min       | 15 min       | 30 min       | 60 min       | 1 min        | 15 min       | 30 min       | 60 min       |
| Cl <sub>4</sub> | 2052        | 4607         | 5054         | 5801         | 8550         | 6591         | 1106         | 534          |
| Cl <sub>5</sub> | 488         | 1738         | 2453         | 2335         | 3847         | 7593         | 3026         | 888          |
| Cl <sub>6</sub> | 959         | 4835         | 7331         | 8762         | 13230        | 21634        | 12019        | 7682         |
| Cl <sub>7</sub> | 89          | 779          | 1103         | 1046         | 2188         | 4765         | 9239         | 8610         |
| Cl <sub>8</sub> | 117         | 1504         | 2329         | 2671         | 4691         | 11376        | 6219         | 9463         |
| <b>Summe</b>    | <b>3705</b> | <b>13463</b> | <b>18270</b> | <b>20616</b> | <b>32506</b> | <b>51959</b> | <b>31609</b> | <b>27177</b> |

| PCDF            |          |           |           |           |           |            |             |             |
|-----------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
|                 | 1 min    | 15 min    | 30 min    | 60 min    | 1 min     | 15 min     | 30 min      | 60 min      |
| Cl <sub>4</sub> | 9        | 8         | 10        | 10        | 13        | 35         | 8           | 6           |
| Cl <sub>5</sub> | 0        | 5         | 10        | 19        | 13        | 106        | 190         | 112         |
| Cl <sub>6</sub> | 0        | 6         | 7         | 0         | 0         | 189        | 334         | 535         |
| Cl <sub>7</sub> | 0        | 5         | 0         | 8         | 2         | 75         | 533         | 388         |
| Cl <sub>8</sub> | 0        | 31        | 0         | 5         | 0         | 51         | 62          | 82          |
| <b>Summe</b>    | <b>9</b> | <b>56</b> | <b>27</b> | <b>42</b> | <b>28</b> | <b>456</b> | <b>1127</b> | <b>1123</b> |

| 350 °C          |              |              |             |            | 400 °C       |             |             |             |
|-----------------|--------------|--------------|-------------|------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| PCDD            |              |              |             |            |              |             |             |             |
|                 | 1 min        | 15 min       | 30 min      | 60 min     | 1 min        | 15 min      | 30 min      | 60 min      |
| Cl <sub>4</sub> | 2194         | 526          | 356         | 79         | 578          | 235         | 421         | 1580        |
| Cl <sub>5</sub> | 6845         | 521          | 215         | 69         | 478          | 734         | 878         | 1445        |
| Cl <sub>6</sub> | 20583        | 1670         | 547         | 127        | 1401         | 1987        | 1852        | 1286        |
| Cl <sub>7</sub> | 7654         | 4300         | 563         | 161        | 2768         | 634         | 722         | 785         |
| Cl <sub>8</sub> | 6874         | 9439         | 2902        | 555        | 8054         | 476         | 509         | 728         |
| <b>Summe</b>    | <b>44150</b> | <b>16456</b> | <b>4583</b> | <b>980</b> | <b>13279</b> | <b>4066</b> | <b>4382</b> | <b>5824</b> |

| PCDF            |            |             |             |            |             |            |            |            |
|-----------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|------------|------------|
|                 | 1 min      | 15 min      | 30 min      | 60 min     | 1 min       | 15 min     | 30 min     | 60 min     |
| Cl <sub>4</sub> | 31         | 14          | 8           | 7          | 8           | 7          | 6          | 26         |
| Cl <sub>5</sub> | 62         | 42          | 4           | 112        | 78          | 58         | 60         | 160        |
| Cl <sub>6</sub> | 313        | 339         | 97          | 236        | 424         | 50         | 56         | 80         |
| Cl <sub>7</sub> | 198        | 1194        | 668         | 388        | 845         | 105        | 100        | 172        |
| Cl <sub>8</sub> | 27         | 255         | 261         | 82         | 430         | 39         | 30         | 80         |
| <b>Summe</b>    | <b>631</b> | <b>1843</b> | <b>1038</b> | <b>826</b> | <b>1785</b> | <b>257</b> | <b>251</b> | <b>518</b> |

**Tab. 8.20** a) Volumen [ml/g MFA] an CO und CO<sub>2</sub> der Experimente mit 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph dotierter MFA-I in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit

|        |                 | 250 °C | 300 °C | 350 °C | 400 °C |
|--------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| 1 min  | CO              | 0      | 0      | 0,18   | 0,39   |
|        | CO <sub>2</sub> | 0,10   | 0,22   | 0,96   | 1,45   |
| 15 min | CO              | 0      | 0,1    | 0,36   | 0,43   |
|        | CO <sub>2</sub> | 0,23   | 0,41   | 1,66   | 1,92   |
| 30 min | CO              | 0      | 0,11   | 0,39   | 0,42   |
|        | CO <sub>2</sub> | 0,40   | 0,55   | 2,10   | 1,98   |
| 60 min | CO              | 0      | 0,17   | 0,57   | 0,68   |
|        | CO <sub>2</sub> | 0,43   | 1,03   | 2,61   | 2,19   |

b) Umsatz [%] des 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph zu CO und CO<sub>2</sub> auf MFA in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit

|        |                 | 250 °C      | 300 °C      | 350 °C      | 400 °C      |
|--------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 min  | CO              | 0,0         | 0,0         | 4,8         | 10,6        |
|        | CO <sub>2</sub> | 2,6         | 5,9         | 25,5        | 38,8        |
|        | <b>Summe</b>    | <b>2,6</b>  | <b>5,9</b>  | <b>30,3</b> | <b>49,3</b> |
| 15 min | CO              | 0,0         | 2,6         | 9,5         | 11,5        |
|        | CO <sub>2</sub> | 6,1         | 11,0        | 44,1        | 51,3        |
|        | <b>Summe</b>    | <b>6,1</b>  | <b>13,6</b> | <b>53,6</b> | <b>62,7</b> |
| 30 min | CO              | 0,0         | 2,9         | 10,4        | 11,2        |
|        | CO <sub>2</sub> | 10,6        | 14,6        | 56,1        | 52,6        |
|        | <b>Summe</b>    | <b>10,6</b> | <b>17,4</b> | <b>66,5</b> | <b>63,7</b> |
| 60 min | CO              | 0,0         | 4,6         | 15,2        | 16,6        |
|        | CO <sub>2</sub> | 11,6        | 27,5        | 69,5        | 58,5        |
|        | <b>Summe</b>    | <b>11,6</b> | <b>32,1</b> | <b>84,7</b> | <b>75,1</b> |



**Tab. 8.21** Konzentrationen [ng/g EPA-FA] der PCPh, PCBz und PCDD/F der Experimente mit Modellflugasche dotiert mit Diphenylether  
Reaktionstemperatur: 300 °C, Reaktionszeit: 30 min

| <b>I synthetische Luft</b> |             |             |              | <b>II-a Stickstoff</b> |              |              | <b>II-b synthetische Luft</b> |             |              |
|----------------------------|-------------|-------------|--------------|------------------------|--------------|--------------|-------------------------------|-------------|--------------|
| <b>PCPh</b>                |             |             |              |                        |              |              |                               |             |              |
|                            | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>             | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                    | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>2</sub>            | 177         | 152         | 329          | 218                    | 1892         | 2110         | 125                           | 14          | 139          |
| Cl <sub>3</sub>            | 802         | 2589        | 3390         | 433                    | 11309        | 11742        | 267                           | 295         | 562          |
| Cl <sub>4</sub>            | 48          | 42          | 90           | 56                     | 250          | 306          | 12                            | 15          | 27           |
| Cl <sub>5</sub>            | 54          | 72          | 126          | 839                    | 342          | 1181         | 35                            | 24          | 59           |
| <b>Summe</b>               | <b>1081</b> | <b>2855</b> | <b>3936</b>  | <b>1545</b>            | <b>13783</b> | <b>15338</b> | <b>438</b>                    | <b>348</b>  | <b>786</b>   |
| <b>PCBz</b>                |             |             |              |                        |              |              |                               |             |              |
|                            | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>             | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                    | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>2</sub>            | 81          | 664         | 745          | 121                    | 28           | 148          | 28                            | 1399        | 1427         |
| Cl <sub>3</sub>            | 71          | 703         | 774          | 125                    | 45           | 170          | 53                            | 1343        | 1396         |
| Cl <sub>4</sub>            | 113         | 1175        | 1288         | 159                    | 595          | 754          | 55                            | 675         | 730          |
| Cl <sub>5</sub>            | 90          | 225         | 315          | 128                    | 70           | 199          | 47                            | 313         | 360          |
| Cl <sub>6</sub>            | 94          | 53          | 147          | 142                    | 6            | 148          | 48                            | 110         | 158          |
| <b>Summe</b>               | <b>449</b>  | <b>2820</b> | <b>3269</b>  | <b>675</b>             | <b>744</b>   | <b>1419</b>  | <b>230</b>                    | <b>3841</b> | <b>4071</b>  |
| <b>PCDD</b>                |             |             |              |                        |              |              |                               |             |              |
|                            | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>             | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                    | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>            | 595         | 55          | 650          | 223                    | 26           | 249          | 287                           | 12          | 299          |
| Cl <sub>5</sub>            | 412         | 7           | 419          | 412                    | 4            | 416          | 355                           | 1           | 356          |
| Cl <sub>6</sub>            | 728         | 10          | 738          | 639                    | 0            | 639          | 458                           | 1           | 458          |
| Cl <sub>7</sub>            | 181         | 2           | 183          | 235                    | 0            | 235          | 111                           | 0           | 111          |
| Cl <sub>8</sub>            | 270         | 2           | 272          | 304                    | 0            | 304          | 108                           | 0           | 108          |
| <b>Summe</b>               | <b>2186</b> | <b>76</b>   | <b>2262</b>  | <b>1814</b>            | <b>30</b>    | <b>1843</b>  | <b>1318</b>                   | <b>14</b>   | <b>1332</b>  |
| <b>PCDF</b>                |             |             |              |                        |              |              |                               |             |              |
|                            | <b>FSt</b>  | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>             | <b>GP</b>    | <b>Summe</b> | <b>FSt</b>                    | <b>GP</b>   | <b>Summe</b> |
| Cl <sub>4</sub>            | 209         | 15          | 224          | 416                    | 2            | 418          | 231                           | 5           | 236          |
| Cl <sub>5</sub>            | 62          | 1           | 63           | 126                    | 3            | 129          | 58                            | 0           | 58           |
| Cl <sub>6</sub>            | 34          | 0           | 34           | 62                     | 0            | 62           | 32                            | 0           | 32           |
| Cl <sub>7</sub>            | 11          | 0           | 11           | 29                     | 0            | 29           | 14                            | 0           | 14           |
| Cl <sub>8</sub>            | 4           | 0           | 4            | 6                      | 0            | 6            | 4                             | 0           | 4            |
| <b>Summe</b>               | <b>319</b>  | <b>16</b>   | <b>335</b>   | <b>638</b>             | <b>6</b>     | <b>644</b>   | <b>337</b>                    | <b>5</b>    | <b>342</b>   |